

Всеукраїнська олімпіада юних хіміків – 2016

III етап (обласний)

Теоретичний тур

11 клас

Варіант № 3

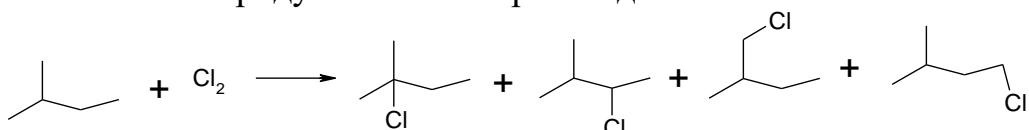
Завдання 1. «Хлорування на світлі». (5б)

При освітленні провели хлорування 2-метилбутан у співвідношенні 1:1.

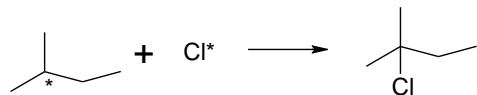
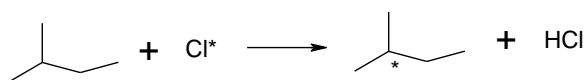
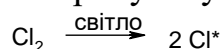
- 1.1. Зобразіть структурні формули всіх можливих монохлоропохідних.
- 1.2. Напишіть механізм утворення ізомеру з найбільшим виходом.
- 1.3. Напишіть якісні реакції доказу наявності хлору в монохлоралкані.

Розв'язок

1.1. Можливі продукти монохлоропохідних:

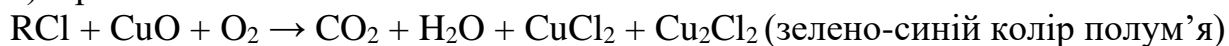


2.2. Радикальний механізм утворення ізомеру з найбільшим виходом – 2-метил-2-хлоробутану:

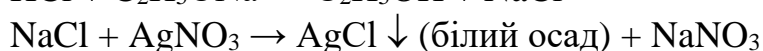
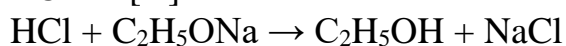
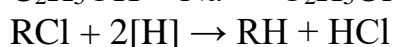
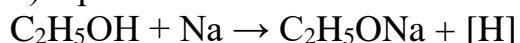


2.3. Якісні реакції доказу наявності хлору в монохлоралкані:

а) Проба Бейльштейна:



б) Проба Степанова:



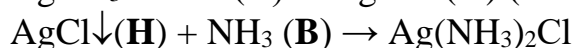
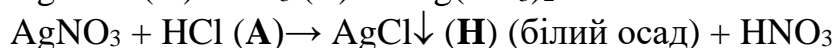
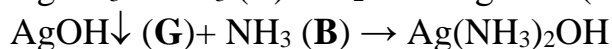
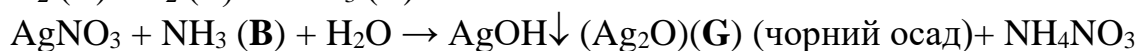
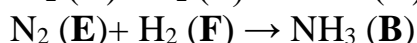
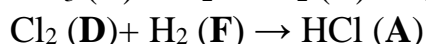
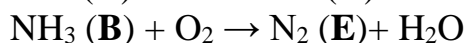
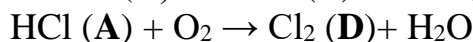
Завдання 2. «Прості гази» (5б)

Гази **A** та **B** забарвлюють вологий лакмусовий папірець у різні кольори. Вони здатні реагувати між собою, утворюючи тверду білу речовину **C**, що при нагріванні знову перетворюється на **A** та **B**. При окисненні **A** та **B** киснем утворюються прості газуваті речовини (н.у.) **D** та **E** відповідно. Взаємодія **D** та **E** з простою газуватою речовиною **F** призводить до утворення **A** та **B**. Якщо через водний розчин аргентум нітрату повільно пропустити газ **B**, то спочатку утвориться чорний осад **G**, який зникає при подальшому пропусканні газу **B**. Якщо через водний розчин аргентум нітрату пропустити газ **A**, утворюється білий осад **H**, який зникає при пропусканні надлишку газу **B**.

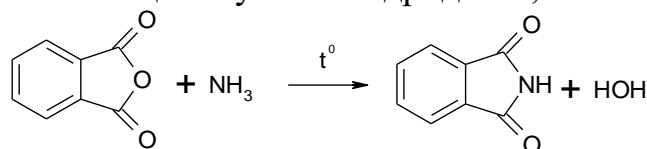
- 2.1. Визначити речовини **A-H**. Написати рівняння відповідних реакцій.
 2.2. Написати рівняння реакції газу **B** з ангідридом 1,2-бензендикарбонової кислоти.

Розв'язок

2.1. Очевидно, що гази, які забарвлюють вологий лакмусовий папірець у різні кольори є аміак (лужна реакція) та галогеноводні, сірководень, селеноводень. Однак, продуктам окиснення відповідає тільки хлороводень.



2.2. Реакції газу **B** з ангідридом 1,2-бензендикарбонової кислоти:



Завдання 3. «Горюча суміш» (106)

Газ, що утворився при повному згоранні 745,7 мл суміші метану та пропану (98,64 кПа, 22°C) поглинули 49,02 мл 5,6% розчину калій гідроксиду (густина розчину 1,02 г/мл).

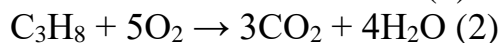
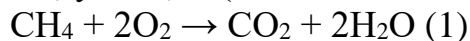
3.1. Визначити склад газової суміші (%об), якщо відомо, що розчин, одержаний після пропускання продуктів згорання через розчин луку, не викликає утворення осаду при додаванні до нього розчину кальцій хлориду.

3.2. Який об'єм озонованого кисню, що містить 5% об'ємних озону, необхідно для спалювання вихідної суміші метану та пропану.

Розв'язок

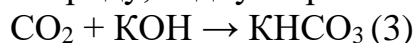
3.1. Необхідно привести об'єм суміші до н.у.

$$V (\text{суміші}) = (745,7 \text{ мл} \cdot 98,64 \text{ кПа} \cdot 273 \text{ К}) / (101,3 \text{ кПа} \cdot 295 \text{ К}) = 672 \text{ мл} = 0,672 \text{ л}$$



$$n(\text{суміші}) = 0,03 \text{ моль}$$

Якщо розчин, одержаний після пропускання продуктів згорання через розчин луку, не викликає утворення осаду при додаванні до нього розчину кальцій хлориду, тоді утворюється калій гідроген карбонат



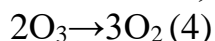
$$n(\text{KOH}) = (49,02 \text{ мл} \cdot 1,02 \text{ г/мл} \cdot 0,056) / 56 \text{ г/моль} = 0,05 \text{ моль}$$

Згідно рівняння (3) луг поглинув 0,05 моль CO_2

З рівнянь 1 та 2 $n(\text{CH}_4) = 0,02 \text{ моль}$ та $n(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,01 \text{ моль}$

$$\varphi(\text{CH}_4) = 67\%, \quad \varphi(\text{C}_3\text{H}_8) = 33\%$$

3.2. З рівнянь 1 та 2 об'єм кисню, необхідного для спалювання вихідної суміші становить 2,016 л. Озон перетворюється на кисень за схемою:



Якщо об'єм озонованого кисню X л, тоді об'єм озону $0,05X$ л та $0,95X$ кисню. З рівняння 4 з озону утворюється $0,075X$ л кисню. Тоді

$$0,075X + 0,95X = 2,016$$

$$X = 1,97$$

Отже, необхідно 1,97 л озонованого кисню.

Завдання 4. «АБВГДейка» (106)

Речовина **A** ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$) реагує харчовою содою (натрій гідрогенкарбонат) з утворенням солі **B**, яка при прожарюванні з натрій гідроксидом утворює вуглеводень **C** (%C 83,72). Вуглеводень **C** можна також одержати електролізом водного розчину натрієвої солі 2-метилпропанової кислоти. При дії бром у присутності фосфору сполука **A** утворює речовину **D** ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$).

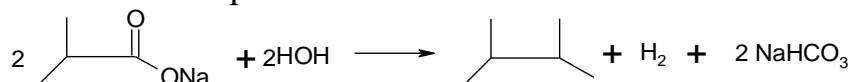
4.1. Визначити речовини **A-D** та дати їм назву. Написати рівняння відповідних хімічних реакцій

4.2. Запропонувати схему катодного та анодного процесу, що відбувається при електролізі водного розчину натрієвої солі 2-метилпропанової кислоти.

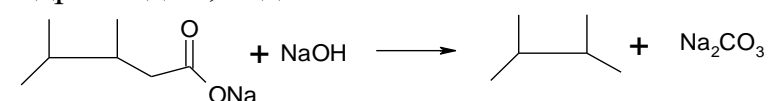
4.3. Визначити об'єм (мл) 0,1М розчину натрій гідроксиду, необхідного для нейтралізації харчової соди, що залишиться в розчині після реакції 200 мл 0,3М розчину речовини **A** з 6,3 г харчової соди.

Розв'язок

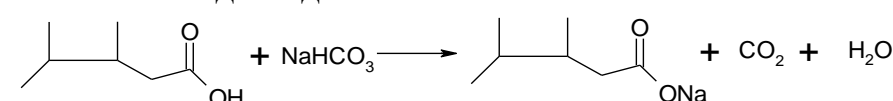
4.1. Очевидно, що **A** це кислота, яка реагує з натрій гідрогенкарбонатом, утворюючи сіль **B**, яка при прожарюванні з натрій гідроксидом утворює вуглеводень **C**. Розрахунок вказує, що **C** має брутто-формулу C_6H_{14} . Будову даного вуглеводню можна визначити за електролізом водного розчину натрієвої солі 2-метилпропанової кислоти:



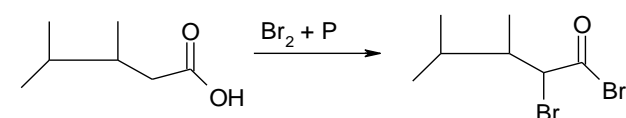
Цей вуглеводень (2,3-диметилбутан) утворюється за реакцією солі **B** з натрій гідроксидом, тоді:



Кислота **A** відповідно:



При дії бром у присутності фосфору кислота **A** утворює речовину **D**:



Отже,

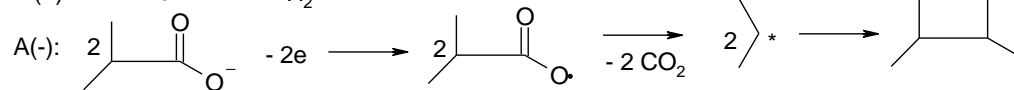
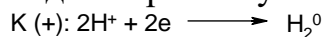
A – 3,4-диметилпентанова кислота

B – натрієва сіль 3,4-диметилпентанової кислоти

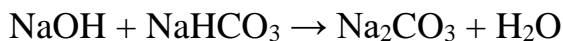
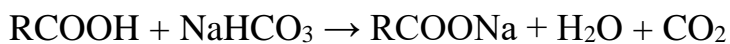
C - 2,3-диметилбутан

D – бромангідрид 2-бromo-3,4-диметилпентанової кислоти

4.2. Схема катодного та анодного процесу, що відбувається при електролізі водного розчину натрієвої солі 2-метилпропанової кислоти



4.3.



$$n(\text{RCOOH}) = 0.06 \text{ моль}$$

$$n(\text{NaHCO}_3) = 0.075 \text{ моль}$$

Отже, надлишок 0,015 моль

$$V_{\text{р-ну}}(\text{NaOH}) = 0,15 \text{ л} = 150 \text{ мл}$$

Завдання 5. «І знову суміш» (10б)

Свіжоприготована суміш пропілового спирту та пропанової кислоти може прореагувати з 100 мл 4,04% розчину натрій гідрогенкарбонату (густина розчину 1,04 г/мл). Газ, що виділився при цьому, займає об'єм (н.у.) у 18 разів менший, ніж об'єм газу, утвореного при згоранні вихідної суміші.

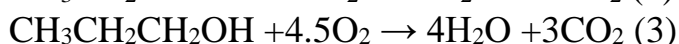
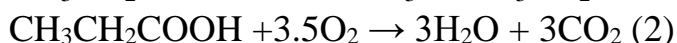
5.1. Визначити масові частки компонентів вихідної суміші. Чи зміняться ці частки з часом?

5.2. В якому середовищі може відбутися реакція пропілового спирту та пропанової кислоти. Написати механізм цієї реакції.

5.3. Напишіть можливі ізомери компонентів вихідної суміші.

Розв'язок

5.1.



$$n(\text{NaHCO}_3) = 0.05 \text{ моль}$$

$$\text{З рівняння 1 } n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = 0.05 \text{ моль та } n(\text{CO}_2) = 0.05 \text{ моль}$$

$$n(\text{CO}_2) \text{ з рівняння 2 та 3 за умовою } 0,05 \cdot 18 = 0,9 \text{ моль}$$

$$\text{з рівняння 2 } n(\text{CO}_2) = 0,15 \text{ моль, тоді з рівняння 3 } n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = (0,9 - 0,15)/3 = 0,25 \text{ моль}$$

$$m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = 3,7 \text{ г}$$

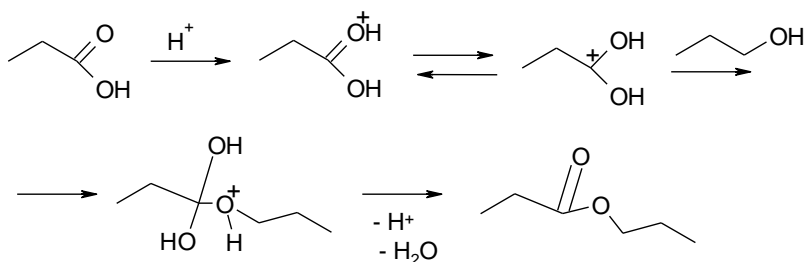
$$m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 15 \text{ г}$$

$$\omega(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = 19,79\%$$

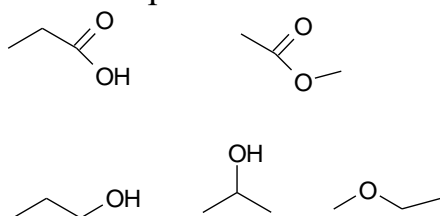
$$\omega(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 80,21\%$$

Частки можуть змінитися внаслідок можливої часткового окиснення спирту та реакції етерифікації.

5.2. Етерифікація проходить у кислому середовищі.



5.3. Ізомери



Завдання 6. «Реактив Гріньяра» (20б)

Речовина **A**, що містить Карбон, Гідроген та Оксиген (%C 69.8, %H 11.6), реагує з метилмагніййодидом (CH_3MgI) з утворенням речовини **B**. Гідроліз **B** у кислому середовищі дає речовину **C**, при дегідратації якої утворюється **D**. Окиснення речовини **D** в умовах реакції озонлізу приводить до еквімолярної суміші пропанової кислоти та ацетону (пропанону).

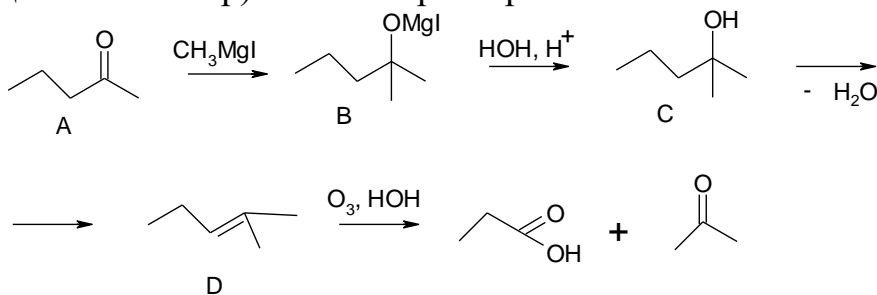
6.1. Визначіть речовини **A-D** та напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

6.2. Запропонуйте якісну реакцію визначення ацетону.

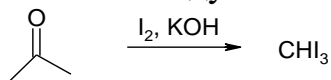
6.3. Запропонуйте використання метилмагніййодиду для визначення кислотності органічної сполуки.

Розв'язок

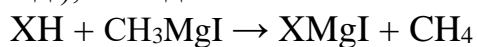
6.1. Згідно розрахунків речовина **A** – $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (карбонільна сполука, алкенол, циклічний етер). Схема перетворення:



6.2. Прикладом якісної реакції на ацетон є йодоформна реакція з утворення жовтого осаду зі специфічним запахом:

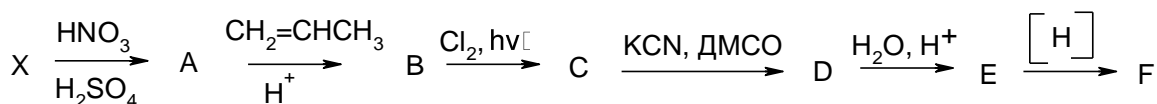


6.3. Метилмагніййодид використовують для визначення кислотності за реакцією Чугуєва-Церівітінова. Якщо речовина містить кислотний центр (O-H, S-H, N-H, C-H і т.д.), то виділяється метан.



Завдання 7. «Амфотерна сполука» (20б)

Запропонована наступна схема хімічних перетворень:



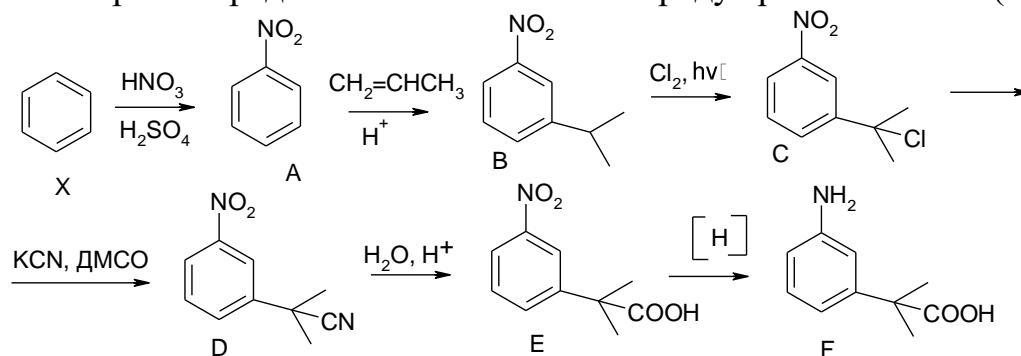
7.1. Визначити речовини **X-F**, якщо відомо, що **X** перший представник гомологічного ряду аренів, а речовина **F** відноситься до амфотерних сполук. Написати усі рівняння реакцій, які реалізуються в ході перетворення.

7.2. Запропонуйте відновники (мінімум 3), які використовуються для перетворення **E** на **F**.

7.3. Напишіть рівняння хімічних реакцій, що доводять амфотерність **F**. Вкажіть теоретичні сигнали цієї сполуки в спектрі ПМР (приблизну область хімічного зсуву, інтенсивність, мультиплетність).

Розв'язок

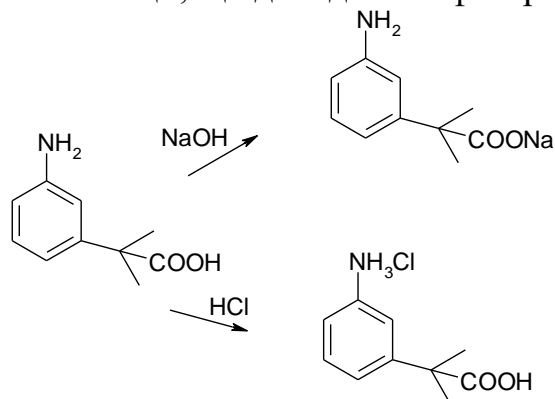
7.1. Перший представник гомологічного ряду аренів є бензен (**X**)



Речовина **F** відноситься до амфотерних сполук є амінокислота.

7.2. При відновленні нітрогрупи можна використати каталітичне відновлення воднем, залізо або цинк у хлоридній кислоті, амоній сульфід, нонагідрат натрій сульфід та інші.

7.3. Реакції, що доводять амфотерність **F**



Спектр ПМР: 1 (12-14 м.ч., інт-1, муьт –синглет), 2 і 3 (1-2 м.ч., інт-6, муьт –синглет), 4 (5-7 м.ч., інт-2, муьт –уширений синглет), 5 (6-8 м.ч., інт-1, муьт –синглет), 6 (6-8 м.ч., інт-1, муьт –дублет), 7 (6-8 м.ч., інт-1, муьт –триплет), 8 (6-8 м.ч., інт-1, муьт –дублет).

