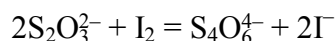


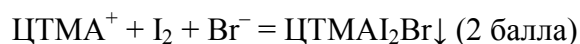
Задача 1 (автор М.К. Беклемишев)



2. В соответствии с уравнением реакции между тиосульфатом и йодом:



на атом молекулярного йода при титровании расходуется один тиосульфат-анион, поэтому указанный в условии объём тиосульфата отвечает 0.39 ммоль I, а всему количеству осадка (с учётом объёмов колбы и аликвоты) – 3.9 ммоль йода (1 балл). Тогда молярная масса вещества, содержащегося в осадке, составит $1.205 / 0.0039 \cdot n = 309 \cdot n$, где n – число атомов йода в молекуле, или 309, 618, 927, ... г/моль. Масса катиона ЦТМА равна 284 г/моль, т.е. надо рассматривать значения, начиная с 618 г/моль. В последнем случае на анион приходится 334 г/моль, а поскольку он, по нашим рассуждениям, содержит два атома йода, на все остальное, кроме йода, в анионе останется $334 - 2 \cdot 127 = 80$ г/моль (1 балл), что близко к массе бромид-иона. В таком случае простейшей формулой осадка будет ЦТМАI₂Br, причем I₂Br находится в составе аниона. Можно полагать, что I₂Br⁻ – аналог трийодид-иона I₃⁻. Тогда уравнение реакции образования соли ЦТМА будет выглядеть так:



3. Количество йода, извлеченного из 100 г водорослей, составило 0.0039 моль, или 0.495 г ~ 0.5 г/100 г (0.5 балла).

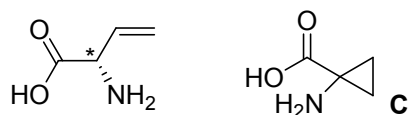
4. Исходя из указанных количеств веществ, йодид находится в двукратном избытке к йодату: $2NaI + NaIO_3 + nHBr \rightarrow B$. Исчезающее окрашивание было вызвано йодом, который образовался по реакции $5\Gamma + IO_3^- + H^+ \rightarrow 3I_2$, однако имелся избыток йодата, поэтому окисление прошло дальше. По условию, образовался только один продукт, который может быть только монобромидом йода: $2\Gamma + IO_3^- + 6H^+ = 3IBr + 3H_2O$, или, если учесть возможность комплексообразования **B** с бромид-ионом, $2\Gamma + IO_3^- + 6H^+ + 6Br^- = 3IBr_2 + 3H_2O$ (на самом деле в растворе присутствует именно эта форма Γ^+ ; 1.5 балла за любое из уравнений образования IBr).

5. Количество образовавшегося IBr (или IBr₂) составило: 8 ммоль (йодид) + 4 ммоль (йодат) = 12 ммоль. IBr реагирует с 12 ммоль йодида, то есть уравнение этой реакции может выглядеть только таким образом: $IBr + \Gamma = I_2 + Br^-$ или I_2Br^- (1.5 балла). Далее опять образуется **A**: $ЦТМА^+ + I_2 + Br^- = ЦТМАI_2Br \downarrow$ (0 баллов, если это уравнение уже записано в первой части, и 2 балла, если не записано).

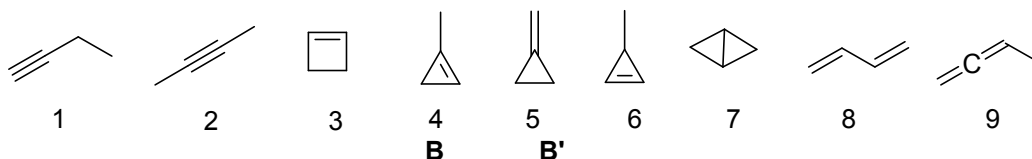
6. Гидролиз **B**: $IBr + H_2O = HOI + H^+ + Br^-$ (1 балл). Поскольку образуется кислота, то равновесие гидролиза сдвигается вправо щелочами: $IBr + 2OH^- = OI^- + Br^- + H_2O$ (0.5 балла).

Задача 2 (автор Д.М. Волочнюк)

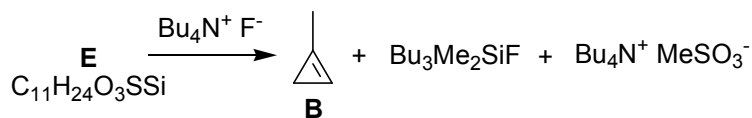
1. Из условия задачи очевидно, что один из элементов, образующих вещества **A** и **B** – это углерод, а другой водород (по низкому содержанию этого элемента). Тогда **A** имеет брутто-формулу $(\text{CH}_2)_n$, причем из условия газообразности n может принимать значения от 2 до 4. Для определения структуры **A** обратимся к его биохимическому синтезу. Как видно из условия, при превращении *S*-аденозил-*L*-метионина (SAM) в 5'-метилтиоаденозин (МТА) происходит отщепление аминокислотного остатка, поэтому логично предположить, что в структуре соединения **C** имеется фрагмент α -аминокислоты, что частично подтверждается продуктами окисления **C**. Из двух возможных α -аминокислот, удовлетворяющих брутто формуле $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$, только одна ахиральна. Она является соединением **C**. Проанализировав реакцию биохимического окисления **C** (один атом углерода превращается в CO_2 , и еще один в HCN) делаем вывод, что $n = 2$, и вещество **A** это **этилен**, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$.



Из содержания водорода в **B** получаем, что брутто-формула **B** – $(\text{C}_2\text{H}_3)_n$. В данном случае n может принять только значение 2 (при нечетных значениях формула теряет смысл, а при больших не выполняется условие газообразности). Нарисуем возможные изомеры углеводородов с брутто-формулой C_4H_6 . Из них только соединения **4** – **6** имеют углеродный скелет такой же, как соединение **C**. Наименьшей симметрией обладает соединение **4**, соответственно оно и является веществом **B** (1-метилциклопропен, 1-МСП). При выборе между соединениями **5** и **6** с точки зрения термодинамической стабильности и количества «перемещений» двойных связей при образовании из метилалкхлорида веществу **B'** однозначно приписываем формулу **5** (структуры **A** и **B** по 2 балла, структуры **B'** и **C** – по 1 баллу, всего 6 баллов).

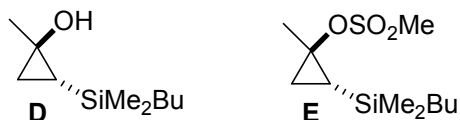


2. Из брутто-формул зашифрованных веществ можно прийти к выводу, что вещество **D** является спиртом, а **E** – его мезилированным производным. Учитывая высокое сродство атома кремния к атому фтора, реакцию генерирования метилциклопропена можно записать в следующем виде.



50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
I теоретический тур	Решения

Для региоселективного образования 1-метилциклопропена оба элиминирующихся фрагмента должны находиться при атомах углерода, образующих двойную связь. При этом **D** образуется в результате циклопропанирования $\text{BuMe}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2$, то есть силильная группа должна быть соединена с фрагментом CH_- , и является *транс*-изомером. Это позволяет определить структуры **D** и **E** (2 структуры по 1 баллу).



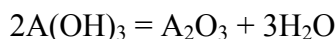
3. Рассчитаем количество (в молях) 1-МСП, необходимое для достижения нужной концентрации: $\nu(1\text{-МСП}) = 5 \cdot 10^{-9} \cdot (12.0 \cdot 2.3 \cdot 2.4 \cdot 10^3) / 22.4 = 14.79 \cdot 10^{-6}$ моль. Для получения такого количества минимальное количество **E** равно: $\nu(1\text{-МСП}) \cdot M(\text{E}) = 14.79 \cdot 10^{-6} \cdot 264.46 = 3.91 \cdot 10^{-3}$ г **E**. Соответственно рассчитывается объем раствора Bu_4NF в ДМФА, который составляет $14.79 \cdot 10^{-6} / 2.3 = 6.43 \cdot 10^{-6}$ л или $6.43 \cdot 10^{-3}$ мл (2 расчета по 1 баллу, всего 2 балла).

Задача 3 (автор М.С. Лиханов)

1. Неизвестный металл **A** – висмут. Это легко можно определить, проводя расчет потери массы при нагревании гидроксида металла до его оксида:



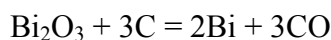
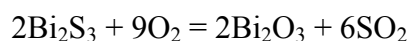
Перебирая степени окисления металла, находим, что при степени окисления +3:



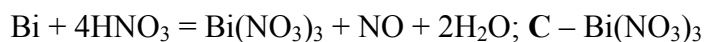
$$\text{Потеря массы} = \frac{3M(\text{H}_2\text{O})}{2M(\text{A}(\text{OH})_3)} = \frac{3 \cdot 18}{2 \cdot (x + 3 \cdot 17)} = 0.104, \text{ откуда } x = 208.6, \text{ A – висмут.}$$

Тогда **B** – Bi_2O_3 .

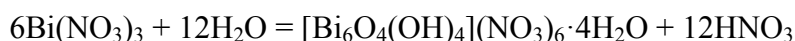
Получение висмута из сульфида:



Растворение висмута в азотной кислоте:



Пример реакции гидролиза солей висмута:



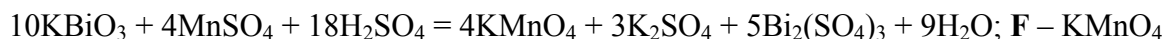
Получение гидроксида висмута:



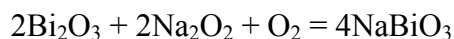
Окисление гидроксида висмута персульфатом калия в щелочной среде приводит к образованию висмутата калия:



Широко известно, что висмутат калия способен окислить соли марганца до перманганата, который имеет глубокую малиновую окраску, что соответствует полосе поглощения в зеленой области.



Разложение гидроксида висмута до оксида и его последующее сплавление с пероксидом натрия с получением висмутата натрия.



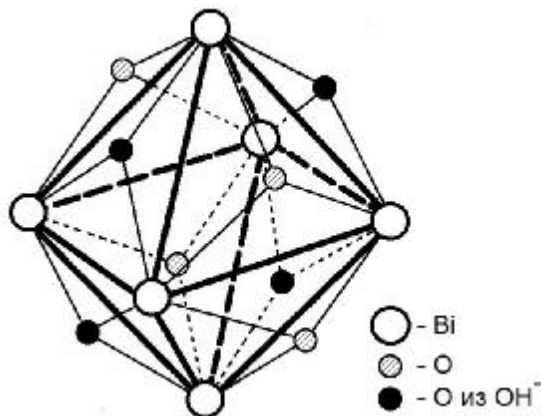
Пример реакции получения оксида висмута из его МОС:



(по 0.5 балла за каждое вещество и по 0.3 балла за каждую реакцию, всего 5.4 балла)

2. Сплав Вуда состоит из висмута, свинца, олова и кадмия (0.5 балла). Применяется сплав Вуда в качестве низкотемпературной нагревательной бани в химической лаборатории, в прецизионном литье, в гальванопластике, для датчиков в системах пожарной безопасности (0.1 балла за каждый признак, всего 0.9 балла).

3. Учитывая указанные элементы симметрии, структура шестиядерного комплекса имеет вид (всего 1.5 балла):

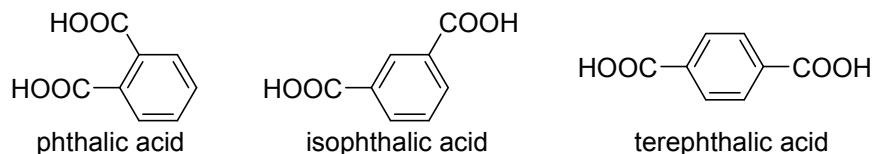


4. F – KMnO₄. Имеет глубокую малиновую окраску, а концентрированные растворы фиолетовую почти черную (0.2 балла). Окраска перманганат иона объясняется в рамках ММО переходом с переносом заряда электронов с атомных орбиталей, локализованных преимущественно на кислороде, на разрыхляющие орбитали, локализованные на марганце (0.8 балла, всего 1 балл).

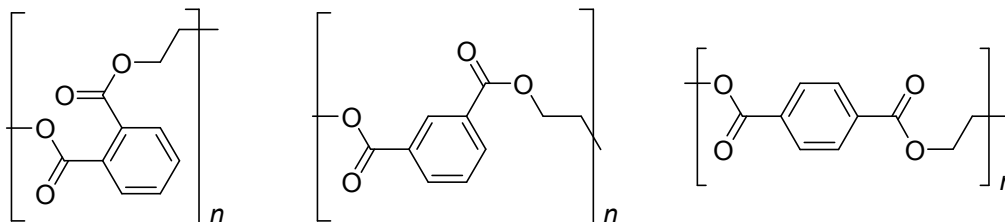
5. Главным признаком возникновения сверхпроводящего состояния служит нулевое сопротивление. Помимо этого, сверхпроводящее состояние характеризуется эффектом Мейснера (эффект полного вытеснения магнитного поля из объема сверхпроводника (идеальный диамагнетизм)) и эффектом Джозефсона (эффект протекания сверхпроводящего тока через тонкий слой диэлектрика, разделяющий два сверхпроводника) (по 0.4 баллов за каждый признак, всего 1.2 балла).

Задача 4 (авторы Б.Н. Гарифуллин, Ю.С. Головки)

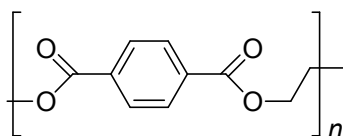
1. Существует три изомера, отвечающих формуле $C_8H_6O_4$ и являющихся двухосновными ароматическими карбоновыми кислотами:



Полиэфиры, получаемые поликонденсацией фталевой, изофталевой и терефталевой кислот с этиленгликолем:



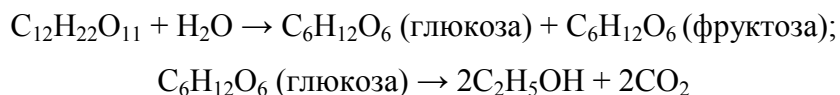
Наиболее подходящим вариантом является полиэтилентерефталат (PET) – термопластик, широко используемый в производстве пищевой тары (по 0.25 балла за каждый изомер, 0.25 балла за правильный выбор, всего 1 балл):



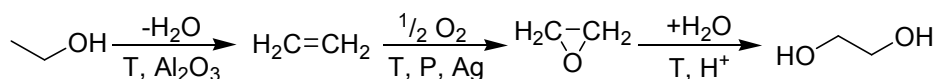
2. В любой из трех рассмотренных выше реакций поликонденсации происходит взаимодействие этиленгликоля и соответствующей карбоновой кислотой. Простым расчетом нетрудно показать, что около 30% массы полимера приходится на этиленгликоль (1 балл):

$$\omega(\text{этиленгликоль}) = \frac{62}{62 + 166} = 27\% \approx 30\%$$

3. Сахарный тростник – смотри название! – содержит значительное количество сахарозы (до 21% в стебле по массе), которая в результате брожения (ферментации) может образовывать этиловый спирт:



Тот, в свою очередь, в три стадии может быть промышленно превращен в этиленгликоль (0.5 балла за каждую реакцию, всего 2.5 балла):



4. Различить бутылки в обоих случаях можно на основании изотопного анализа. Обычная тара, полученная переработкой любого ископаемого топлива, практически не содержит изотоп ^{14}C , так как период его полураспада (5700 лет) много меньше времени образования залежей природных углеводородов, измеряемого десятками миллионов лет. В свою очередь,

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
I теоретический тур	Решения

тара растительного происхождения будет содержать близкое к максимально возможному количество изотопа ^{14}C , который был поглощен растением, использовавшимся в производстве, из атмосферы за время вегетации (2 балла).

5. Первое значение можно получить, если производить расчет по числу атомов углерода, которые поставляют в структуру полимера этиленгликоль:

$$\omega(\text{C}) = \frac{2}{2+8} \cdot 100\% = 20\%$$

Второе значение можно получить, если принять, что остаток этиленгликоля в повторяющемся звене **X** равен $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ (исходя из механизма реакции этерификации, выясненного с использованием спиртов, меченных тяжелыми изотопами кислорода) (по 1 баллу за расчет каждого значения, всего 2 балла):

$$\omega(\text{остаток}) = \frac{60}{192} \cdot 100\% = 31.25\%$$

6. Принимая во внимание, что в среднем плотность нефти составляет около 0.85 кг/л (оценочно! На самом деле, значение варьирует от 0.82 до 0.95 кг/л в зависимости от сорта; приниматься любые значения в интервале 0.6–1 кг/л), а массовая доля углерода в нефти близка к 85% (если вести расчет, к примеру, на октан; приниматься любые значения в интервале 83–85%), то масса углерода в сэкономленном объеме "черного золота" составит:

$$m(\text{C}) = 445000 \text{ барр.} \cdot 159 \text{ л/барр.} \cdot 850 \text{ г/л} \cdot 0.85 \approx 5 \cdot 10^{10} \text{ г}$$

Так как ранее мы выяснили, что этиленгликоль привносит только каждый пятый атом углерода в структуру **X**, то масса полученного полимера составит:

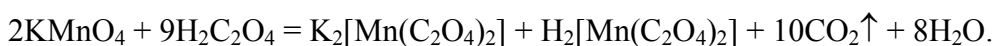
$$m(\text{X}) = \frac{5 \cdot 10^{10} \text{ г} \cdot 5}{0.63} \approx 4 \cdot 10^{11} \text{ г},$$

что составляет около 20 г в расчете на одну бутылку (примерно столько весит PET-бутылка объемом 0.33 л – Вы можете проверить это самостоятельно) (1.5 балла).

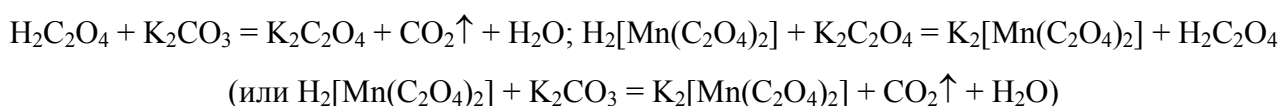
Задача 5 (автор В.Н. Хвалюк)

1. На первой стадии протекает реакция между щавелевой кислотой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и перманганатом калия KMnO_4 , причем первая выступает восстановителем (продуктом ее окисления может быть только углерод(IV)), а второй – окислителем. Степень окисления марганца (от II до VI) в продукте восстановления KMnO_4 зависит от кислотности среды, в которой протекает восстановление.

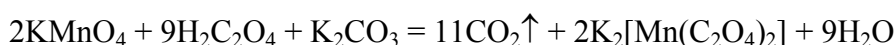
На первой стадии процесса смешали $\frac{31.5}{126} = 0.250$ моль $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\frac{6.32}{158} = 0.0400$ моль KMnO_4 . Для максимального восстановления марганца(VII) (до Mn(II)) необходимо мольное соотношение указанных реагентов 5:2 (без учета кислотно-основного взаимодействия). В данном случае оно существенно выше и равно $0.250:0.0400 = 12.5:2$. Это означает, что имеется большой избыток $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и среда процесса будет кислой, а, следовательно, продуктом восстановления KMnO_4 на первой стадии будет Mn(II) (на это также косвенно указывает температура проведения процесса и порядок смешивания компонентов). Поскольку среда кислая и температура процесса высокая ($70\text{--}75^\circ\text{C}$), конечной формой окисления $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ будет CO_2 . В условии задачи сказано, что в конце первой стадии «полученный раствор охлаждают», что означает отсутствие осадка MnC_2O_4 . Это может быть только при образовании оксалатного комплекса марганца(II), поскольку иных анионов в растворе нет. Уравнение протекающей реакции:



При добавлении поташа протекают реакции:



Таким образом суммарное уравнение первой стадии процесса (1 балл):



2. На второй стадии протекает взаимодействие между соединениями Mn(II) (восстановитель) и Mn(VII) (окислитель). Очевидно, что целевым продуктом должно быть соединение Mn в степени окисления выше +2, но ниже +7.

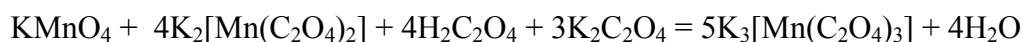
На первой стадии образовалось 0.0400 моль соединения Mn(II) и к нему добавили $\frac{1.58}{158} = 0.0100$ моль KMnO_4 , т.е. мольное соотношение Mn(II) : Mn(VII) равно 4:1.

Процесс с учетом электронного баланса	Мольное соотношение реагентов Mn(II) : Mn(VII)
$4 \text{Mn(II)} + 1 \text{Mn(VII)} = 5 \text{Mn(III)}$	4 : 1
$3 \text{Mn(II)} + 2 \text{Mn(VII)} = 5 \text{Mn(IV)}$	3 : 2
$2 \text{Mn(II)} + 3 \text{Mn(VII)} = 5 \text{Mn(V)}$	2 : 3
$1 \text{Mn(II)} + 4 \text{Mn(VII)} = 5 \text{Mn(VI)}$	1 : 4

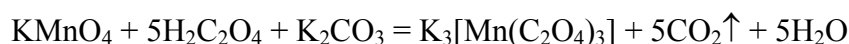
50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
I теоретический тур	Решения

Как показано выше, на второй стадии мольное соотношение реагентов равно 4:1, а это означает, что продуктом второй стадии является соединение Mn(III). Поскольку из анионов в растворе присутствует только $C_2O_4^{2-}$, а из катионов – только K^+ , то это $K_3[Mn(C_2O_4)_3]$. При кристаллизации в осадок выпал кристаллогидрат $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot xH_2O$. Из массовой доли калия следует, что $x = 3$. Формула **A** – $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (1 балл).

На второй стадии протекает реакция (1 балл):

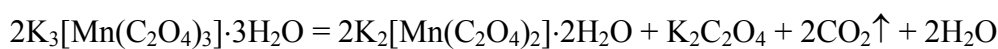


3. Суммарное уравнение получения **A** (1 балл):



В синтезе всего было использовано $0.0400 + 0.0100 = 0.0500$ моль $KMnO_4$, поэтому должно было получиться 0.0500 моль, или $0.0500 \cdot 490 = 24.5$ г $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. Практический выход конечного продукта равен $\frac{12.8}{24.5} = 52\%$ (1 балл).

4. Если вторую стадию синтеза проводить на свету, то протекает фотолиз **A** – внутримолекулярная реакция окисления-восстановления: $Mn(III) + C(III) = Mn(II) + C(IV)$. Реальными продуктами этого процесса будут $K_2[Mn(C_2O_4)_2] \cdot yH_2O$ и CO_2 . По массовой доле калия можно найти $y = 2$. Уравнение протекающей реакции (1 балл):



Вещество **B** – $K_2C_2O_4$ (1 балл), вещество **C** – $K_2[Mn(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (1 балл).

5. В растворе частично протекает процесс обмена лигандов (1 балл):



Подкисление раствора смещает это равновесие вправо за счет образования щавелевой кислоты, разбавление раствора также сдвигает равновесие вправо. Изменение окраски раствора обусловлено образованием комплекса $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ (1 балл).

Задача 6 (автор Д.В. Кандаскалов)

1. Чтобы найти константу Ридберга, необходимо использовать первую строчку таблицы, где известны все три значения λ , n_1 и n_2 . В этом случае длина волны известна приблизительно, что позволит нам найти только приблизительно значение постоянной Ридберга:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \Rightarrow R = \frac{1}{\lambda} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)^{-1} = \frac{1}{100} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right)^{-1} = 0.01125 \text{ нм}^{-1}$$

Далее можно его уточнить, используя вторую строчку таблицы. Подставляя полученную константу R , найдем значение n_2 :

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \Rightarrow \frac{1}{121} \approx 0.01125 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \Rightarrow n_2 \approx 1.94$$

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
I теоретический тур	Решения

Поскольку n_2 – целое число, то должно быть $n_2 = 2$ и можно найти точное значение R :

$$R = \frac{1}{\lambda} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)^{-1} = \frac{1}{121} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)^{-1} = 0.01102 \text{ нм}^{-1}.$$

Так как $n_1 < n_2$, в серии Бальмера $n_1 = 1$ или 2, но поскольку $n_1 = 1$ – это серия Лаймана, тогда для серии Бальмера $n_1 = 2$ и

$$\lambda = \frac{1}{R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)} = \frac{1}{0.01102 \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)} = 655 \text{ нм}$$

Для серии Брэккета получаем:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \Rightarrow \frac{1}{1456} = 0.01102 \cdot \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \Rightarrow \frac{1}{n_2^2} = 0 \Rightarrow n_2 \rightarrow \infty$$

2. Основное состояние атома водорода – это 1-я орбита, таким образом, соответствующая серия спектрального излучения – Лаймана.

3. Первую формулу можно рассматривать как разность энергий между двумя орбитами, таким образом, энергия основного состояния атома водорода ($n = 1$) равна

$$E = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = -R \cdot h \cdot c = -1.102 \cdot 10^7 \cdot 6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 = -2.189 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

Чтобы получить энергию одного моля атомов, полученное значение необходимо умножить на N_A : $E = -2.189 \cdot 10^{-18} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = -1.318 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль}$.

4. С другой стороны полная энергия атома – это сумма его потенциальной и кинетической энергии. По теории Бора

$$E_{\text{полн}} = E_{\text{п}} + E_{\text{к}} = E_{\text{п}} - E_{\text{п}} / 2 = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} - \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow a_0 = -\frac{e^2}{E_{\text{п}} \cdot 8\pi\epsilon_0 n^2} = \frac{(1.6 \cdot 10^{-19})^2}{2.189 \cdot 10^{-18} \cdot 8 \cdot 3.14 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 1^2} = 52.6 \cdot 10^{-12} \text{ м} = 52.6 \text{ пм}$$

Зная a_0 , можно рассчитать расстояние между 3-й и 2-й орбитой: $r_3 - r_2 = a_0 \cdot 3^2 - a_0 \cdot 2^2 = 5a_0 = 263 \text{ пм}$

5. Энергия ионизации соответствует переходу электрона с первой орбиты (основное состояние) на бесконечно удаленную ($n = \infty$) орбиту:

$$E_{\text{ион}} = E_{\infty} - E_1 = E_1 \cdot \left(\frac{1}{\infty^2} - \frac{1}{1^2} \right) = -E_1 = 2.189 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

6. Энергия молекулы водорода меньше удвоенной энергии атома водорода на величину энергии связи, отсюда

$$E_{\text{H}_2} = 2E_{\text{H}} - E_{\text{св}} \Rightarrow E_{\text{св}} = 2E_{\text{H}} - E_{\text{H}_2} = 2 \cdot (-1318) + 3070 = 434 \text{ кДж/моль}$$

Задача 7 (автор Е.А. Карпушкин)

1. Простейший гидрохинон – 1,4-дигидроксибензол; массовая доля кислорода в нем равна 29.06%. Таким образом, ВН_2 содержит дополнительные заместители в бензольном кольце. Так как массовая доля кислорода по условию ниже, чем в незамещенном гидрохиноне, разумно предположить, что дополнительные заместители кислорода не содержат. Расчет молярной массы дает $M(\text{ВН}_2) = 2 \cdot 16.00 / 0.2578 = 124.1$ г/моль. Масса фрагмента $\text{C}_6(\text{ОН})_2$ составляет 106.1 г/моль, а остаток 18 г/моль соответствует трем атомам водорода и метильной группе. Таким образом, ВН_2 – 2-метилбензол-1,4-диол (1 балл).

2. $\text{ВН}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{В} + 2\text{H}_2\text{O} + Q$ (1 балл)

3. По определению, стандартная энтальпия реакции (3) равна стандартной энтальпии образования воды (-285.83 кДж/моль). Стандартная энтальпия реакции (2) равна разности энтальпий образования продуктов ($-285.83 + 0$ кДж/моль) и исходных веществ (-187.78 кДж/моль), т.е. -98.05 кДж/моль (2 балла).

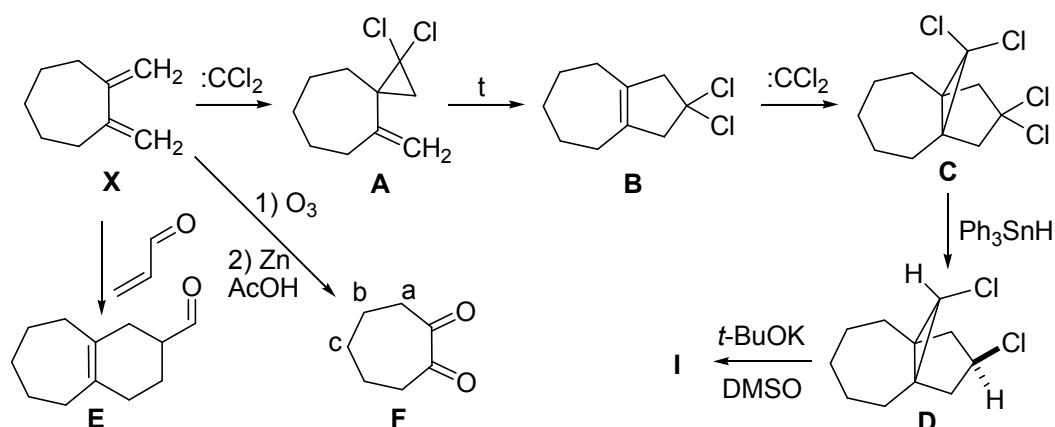
4. $\Delta G = -nFE = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \Delta H = -nF \cdot d(E/T)/d(1/T)$ ($n = 2$ – число электронов, участвующих в электродной реакции, F – постоянная Фарадея). Подставляя числовые данные из условия, получаем $\Delta H = +177.5$ кДж/моль (2 балла). Суммарная реакция из вопроса 2 получается простым суммированием уравнений (1) – (3). Тогда по закону Гесса энтальпия суммарного процесса равна сумме энтальпий этих реакций. Окончательно имеем $-285.83 - 98.05 + 177.5 = -206.4$ кДж/моль (1 балл).

5. Определим состав 1 г смеси реакционной смеси: 0.1 г (0.8 ммоль) ВН_2 , 0.25 г (7.3 ммоль) H_2O_2 и 0.65 г воды. Таким образом, на суммарную реакцию (см. вопрос 2) будет израсходовано стехиометричное количество пероксида водорода (0.8 ммоль), а оставшийся пероксид (6.5 ммоль) будет разлагаться по уравнению (2). Суммарное тепловыделение 1 г системы составит $206.4 \cdot 0.8 + (98.05 \cdot 6.5) = 802$ Дж. На нагревание 1 г системы от 25 до 100°C затрачивается $4.2 \cdot 75 = 315$ Дж тепла, а на полное испарение необходимо 2256 Дж тепла. Таким образом, вся смесь будет нагрета до кипения, и $(802 - 315) / 2256 \approx 1/5$ часть смеси будет испарена. Извергаемая смесь представляет собой аэрозоль (мелкие капельки нагретого до кипения раствора, окруженные газовой смесью) (3 балла).

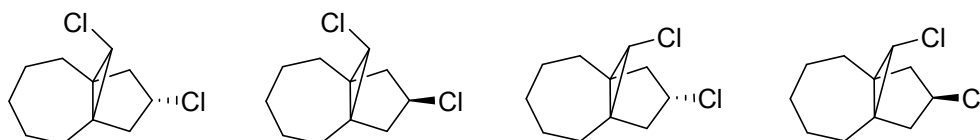
Задача 8 (автор С.Г. Бахтин)

1. В условии сказано, что **A** и **B** можно описать как продукты 1,2- и 1,4-присоединения дихлоркарбена к циклическому углеводороду **X**. Это прямо указывает на то, что **X** – сопряженный диен. Образование 2 моль $\text{СН}_2\text{O}$ при озоноллизе 1 моль **X** показывает, что это соединение содержит два фрагмента $\text{C}=\text{СН}_2$. Учитывая формулу **X**, можно сделать вывод, что это – 1,2-бис(метилен)циклоалкан. Продукт его озоноллиза (**F**) – циклоалкан-1,2-дион –

содержит три типа атомов водорода в соотношении 2:2:1. Отсюда можно сделать вывод, что **F** – циклопептан-1,2-дион, а **X** – 1,2-бис(метилен)циклопептан, который реагирует с акролеином по реакции Дильса-Альдера, образуя бициклический продукт **E**. **A** – продукт 1,2-присоединения :CCl_2 , то есть соответствующий циклопропан. **B** – производное циклопентена (формально – 1,4-присоединение :CCl_2 ; хотя образуется **B** в результате сигматропной перегруппировки **A**). Взаимодействие $\text{C}=\text{C}$ связи в **B** с дихлоркарбеном приводит к образованию трехчленного цикла. По содержанию хлора в **D** можно определить его молекулярную формулу как $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$. То есть при действии на **C** Ph_3SnH происходит замещение двух атомов хлора на два атома водорода. Чтобы **D** имел диастереомеры, такое замещение должно происходить у двух разных атомов углерода. Завершающая стадия синтеза **I** – элиминирование HCl под действием сильного основания – *tert*-бутилата калия с одновременной фрагментацией циклической системы (7 структурных формул по 1 баллу, всего 7 баллов)



2. Структурные формулы диастереомеров **D** (4 формулы по 0.25 балла, всего 1 балл):



3. Реакция алкилирования по Фриделю-Крафтсу является обратимой. Поэтому в присутствии кислот алкилбензолы могут протонироваться по замещенному атому углерода ароматического цикла с образованием соответствующего σ -комплекса **III**. Миграция алкильной группы приводит к образованию нового σ -комплекса **IV**, в котором отсутствует стерическое напряжение, имеющееся в соединении **I** и в катионе **III**. Депротонирование катиона **IV** завершает изомеризацию **I** в **II** (структурная формула **II** – 1 балл, структурные формулы **III** и **IV** – по 0.5 балла).

