

①

SKTTL

1995

Ассоциация по Химическому Образованию
Федерация Химических Обществ
Российское Химическое Общество им. Д.И. Менделеева
Международная Соросовская Программа Образования в Области Точных Наук
Химический Факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева
Высший Химический Колледж при Российской Академии Наук

XXIX Менделеевская Олимпиада Школьников



ЗАДАНИЯ
теоретического тура

Semen
KILL

ГЕНЕРАЛЬНЫМ СПОНСОР МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ ОЛИМПИАДЫ
БАНК "МЕНАТЕП"

Задача 1

Температура начала кристаллизации водного раствора бензоата калия зависит от концентрации раствора:

концентрация, %:

1,300 1,400 1,731

температура кристаллизации °С -0,282 -0,308 -0,370

Растворимость бензоата калия также зависит от температуры.

температура, °С 0 20 40 60 80

растворимость, % 2,18 2,66 3,33 4,51 6,44

1. При охлаждении 100 г насыщенного при 80°С раствора бензоата калия до 20°С выпадает 4,65 г осадка. Определите состав осадка.

2. Определите pH насыщенного при 20°С раствора бензоата калия, если константа диссоциации бензойной кислоты равна $6,65 \cdot 10^{-5}$.

3. К раствору, полученному по п.1 (100г при 80°С), добавили 50 мл 1 М раствора соляной кислоты, нагрели до 80° и охладили до 20°. Определите массу и состав осадка, если растворимость бензойной кислоты в воде составляет 0,289% при 20°. Оцените значение pH в полученном растворе.

Плотность растворов можно принять равной 1 г/мл. Криоскопическая константа воды -1,853.

Задача 2

Синтез соединения L осуществлен по литературным данным в 10 этапов. В качестве исходного вещества использован сильан (2-метилфуран), который обработали эквивалентным количеством 30% формалина и газообразного HCl и получили хлорсодержащую жидкость A. Это соединение нагрели с сульфидом N-фталмида калия и получили соединение B, обработка которого гидратин-гидратом дала легколетучее соединение C. При нагревании избытка метилиола с эфирным раствором B получен осадок D, содержащий 45,2% вода по массе. Действие на D оксида серебра в воде дало сильнощелочной раствор соединения E. Нагревание твердого вещества E до 250-300°С привело к образованию паров соединения F, которое при охлаждении превращалось в жидкость G того же количественного состава, и имеющую плотность паров приблизительно в 6,5 раз большую плотности воздуха (при тех же условиях измерения). Нагревание G с 3% HCl дало жидкость H, в ИК-спектре которой наблюдается интенсивное поглощение в области 1600 см⁻¹. Нагревание H с уксусным ангидридом в присутствии 1-2 капель фосфорной кислоты дало соединение I, молярная масса которого близка 400 г/моль. Пиролиз I дал углеводород K с молекулярной формулой C₁₂H₁₈, имеющий в ПМР спектре единственный сигнал (мультиплет в обл. 1,0-2,0 м.д.). Гидрирование K на платине дало конечный продукт синтеза — углеводород L.

1. Напишите схемы реакций, пронумерованных на отдельных стадиях синтеза L. Поясните роль реагентов и катализаторов.
2. Предложите возможное пространственное строение углеводородов K и L. Назовите их.
3. Укажите 2-3 способа получения сильана в лаборатории, условиях.

Задача 3

А. Для получения некоторой взаимной информации о строении и свойствах молекул используют данные константной спектральной спектроскопии. Ниже приведены

2

формулы соединений, содержащих NO-связь с указанным частотой колебания этой связи $\nu(\text{NO})$ (точнее, волнового числа, выраженного в обратных сантиметрах):

	NO ⁺	NO	NOF	NOCl	NOBr	HNO
ν , см ⁻¹	2200	1876	1844	1800	1790	1580
	CH ₃ NO	(CH ₃) ₂ NNO	NO ₂	N ₂ O	C ₂ H ₅ NO	(CH ₃) ₃ NO
ν , см ⁻¹	1544	1480	1380	1300	1275	947

Помимо частот колебания, данную связь принято характеризовать силовой константой k. Между этими характеристиками есть простое соотношение: $\nu = 17k/\mu$, где μ — так называемая приведенная масса двухатомной молекулы, k — силовая постоянная с размерностью Н/м.

1. Приведите формулы, отвечающие для всех соединений, указанных в условии, постоянная с размерностью Н/м.
2. Каков физический смысл силовой постоянной k и как она связана с прочностью связи в молекуле? Как меняется прочность связи NO в приведенном ряду?

3. Объясните изменение частот $\nu(\text{NO})$ в ряду нитроалкилов NOX.

4. Приведите разложение довалы, объясняющие изменение частот в ряду: HNO, CH₃NO, (CH₃)₂NNO и в ряду N-окисл пиридина, N-окисл триметилamina.

В. После лавальности молекулярных орбиталей (МО) в молекуле NO, заполненных валентными электронами N и O, присадка ниже:

Символы σ и π обозначают симметрию МО, значком * отмечены разрыхляющие МО (в отличие от связывающих). Крайность связи определяется как полярность между числом электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях.

Молекула NO является предрасположенным лигандом и входит в состав большого количества комплексов. При этом NO является не только σ -донором (т.е. образует σ -связь с ионом металла по донорно-акцепторному механизму $\text{NO} \rightarrow \text{M}^+$), но и π -акцептором (т.е. способен образовывать дополнительную π -связь за счет перекрестания электронной плотности от иона металла на свободные π -орбитали NO по схеме $\text{M} \leftarrow \text{NO}$). Последнее явление в типе называют π -длинным.

5. Запишите электронную конфигурацию лигандных орбиталей NO.

6. Как складывается π -длинное взаимодействие на прочности связей металл-лиганд и N-O?

Дайте объяснение наблюдаемому в спектрах

частоты $\nu(\text{NO})$ для комплексов	
[Fe(CN) ₅ NO] ²⁻	1944 см ⁻¹
[Mn(CN) ₅ NO] ³⁻	1730 см ⁻¹
[V(CN) ₅ NO] ³⁻	1575 см ⁻¹

Схема МО молекулы NO	
σ^*	
σ	
π	
π^*	

4.

3. Принесяте уравнения реакций гидролиза ClF_3 , ClF и их взаимодействия с твердыми и жидкими электролитами.

4. Какое пространственное строение будет иметь продукт дальнейшей фторирования ClF_3 ?

5. Из какого материала вы бы изготовили аппаратуру для этого исследования?

Задача 6

Для моделирования биологических мембран используются диацилфосфатиды хлестолы.

а

$$\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-O-)-P(=O)(OH)}_2$$

|
O

реакция.

При использовании уравнения метода датировки обычно строят кривую зависимости отношения числа атомов изотопа свинца, полученного из ^{238}U , к числу атомов свинца, полученного из ^{235}U , от времени:

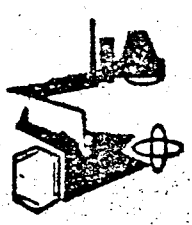
$$F(\text{Pb}) = N_{\text{Pb}}(^{238}\text{U}) / N_{\text{Pb}}(^{235}\text{U}) = f(t)$$

1. Какие изотопы свинца получают и при распаде ^{238}U и ^{235}U , соответственно?
2. Сколько и каких частиц должно испуститься при образовании одного атома изотопа свинца из атома ^{238}U и атома ^{235}U ?
3. Получите выражение для расчета зависимости $F(\text{Pb}) = f(t)$ учитывая, что соотношение числа атомов ^{235}U и атомов ^{238}U в природном уране в настоящее время равно $1/139$.
4. Используя характеристику изотопов урана, приведенные выше, постройте кривую этой зависимости для интервала времени от $1 \cdot 10^9$ до $4 \cdot 10^9$ лет.
5. По этой кривой определите возраст породы, для которой отношение числа атомов изотопов свинца оказалось равным 3,6.
6. Возраст породы можно было бы определить, используя отношение атомов U и Pb в образце. В чем состоит преимущество метода с использованием зависимости $F(\text{Pb}) = f(t)$?

(2)

Ассоциация по Химическому Образованию
Федерация Химических Обществ
Российское Химическое Общество им. Д.И. Менделеева
Международная Соросовская Программа Образования в Области Точных Наук
Химический Факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева
Высший Химический Колледж при Российской Академии Наук

XXIX Менделеевская Олимпиада Школьников



РЕШЕНИЯ заданий творческого тура

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ ОЛИМПИАДЫ
БАНК "МЕНАТЕП"

Москва, Издательство
1995

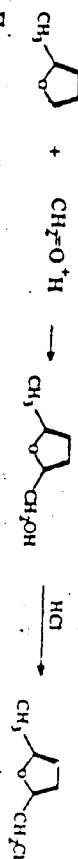
Решения

Задача 2

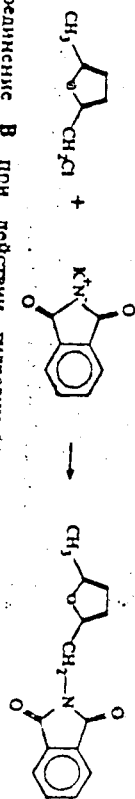
При действии HCl на формалин устанавливается равновесие



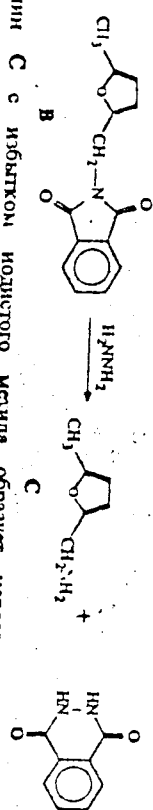
Образовавшаяся катионидная частица реагирует с сильнотоксичным по типу электрофильного замещения в ароматических системах, в первую очередь по свободному положению 5. Промежуточно образующийся спирт бензильного типа реагирует с HCl, давая продукт реакции хлористого бензила А.



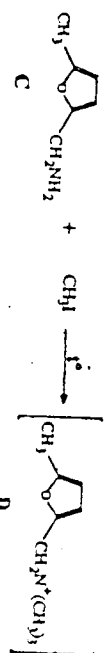
При взаимодействии А с фталмидом калия происходит алкилирование фталмид-иона.



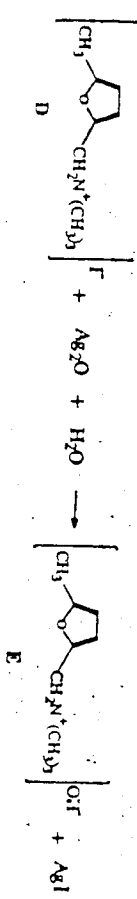
Соединение В при действии пиридин-пикрата подвергается нуклеофильному замещению с образованием первичного амина С.



Амин С с избытком нитритом метила образует нерастворимую в эфире четвертичную аммониевую соль Д. Реакция протекает в несколько стадий через отщепление и протичные амины, но содержание мола в продукте реакции (45,2%)



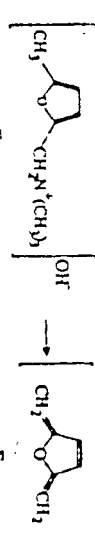
Действие влажного оксида серебра на соль Д дает четвертичное аммониевое основание Е.



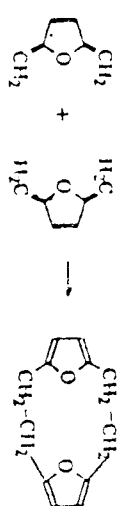
В общем случае пирилиз таких соединений приводит к отщеплению триметиламина и воды и образованию двойной связи.



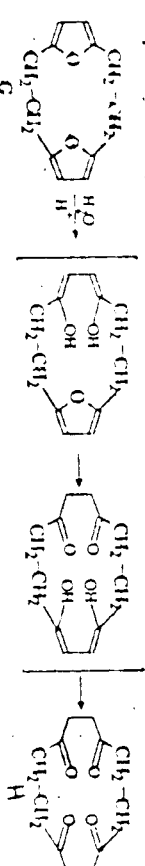
Однако в структуре Е β-углеродный атом не имеет атомов водорода, поэтому образуется структура F за счет участия C-H связи метильной группы



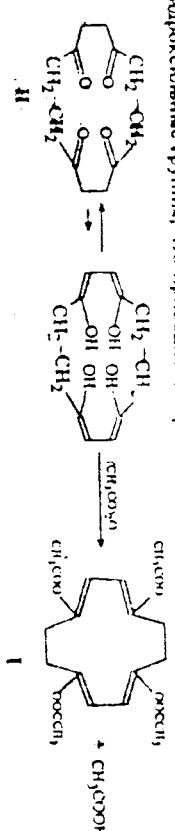
Непредельное соединение F ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$, $M_r = 94$) неустойчиво и при конденсировании димеризуется по экзотическим двойным связям с образованием трициклического соединения G ($M_r = 188$, $D_0 = 188/29 \sim 6.5$).



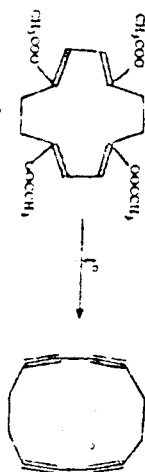
Фурановое ядро, будучи ароматической системой с секстетом электронов, очень чувствительно к действию кислот, т.е. содержит фрагмент, напоминающий винильные эфиры, которые легко пирилизуются. Соединение G, подобно винильным эфирам, пирилизуется, превращаясь в тетрацестон H.



Строение H подтверждается наличием полных поглощений карбонильной группы в ИК-спектре (1600 см^{-1}). Кето-енольное равновесие в H смещено в сторону кето-формы, однако при действии уксусного ангидрида актирируются енольные гидроксильные группы, что приводит к образованию тетрацестата I.

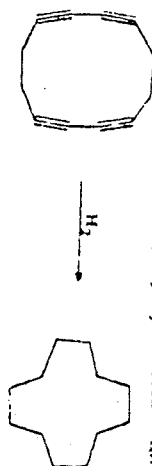


Пирилиз ацетата, в общем случае, приводит к отщеплению уксусной кислоты и образованию α-связи. Соединение I представляет собой ацетат енола, поэтому отщепление уксусной кислоты приводит к образованию тройной связи из каждого фрагмента, и конечный продукт K содержит 4 тройных связи (1,3,7,9-тетрацестатепирин).

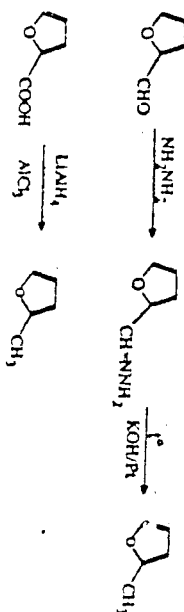


(образование циклической структуры с конъюгированными двойными связями менее выгодно по пространственным соображениям)
В ПМР-спектре К имеется один сигнал в виде мультиплета в области 1-1,3 м.д.

Гидрирование К приводит к конечному продукту синтеза – циклооктадиену L.



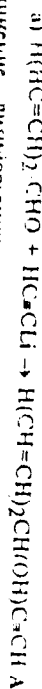
Исходное соединение для синтеза L – спирт-ан- может быть получен на базе фурфурола или пирролиновой кислоты – продуктов превращения сахаров.



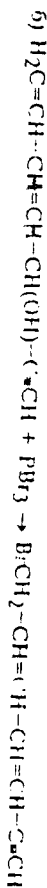
Задача 4

Микоминин содержит 78,76% C, 5,1% H и 16,14% O. Соотношение C : H : O = 78,76/12 : 5,1/1 : 16,14/16 = 6,5 : 5,1 : 1,01 = 6,5 : 5,1 или 13 : 10,2, то есть простейшая встречающаяся формула $C_{13}H_{10}O_2$. Эта формула является и молекулярной, т.к. по схемам $5+2+1+5=13$. В транс-микоминине тоже 13 атомов углерода, и все три изомера превращаются в одно и то же соединение X.

Синтез микоминина осуществляется по схеме:



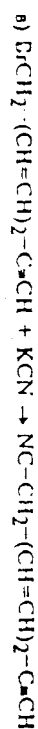
(присоединение литиоорганического соединения и гидрида образующегося алкохоля),



В

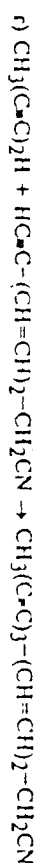
4

(нуклеофильная атака бромид-иона происходит не по атому углерода C₃, а по атому углерода C₇ вследствие передачи электронных смещений по сопряженной системе связей).



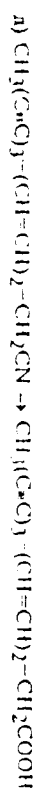
С

(обычное нуклеофильное замещение)



Д

(окислительное сдвигание терминальных алкилиновых соединений)

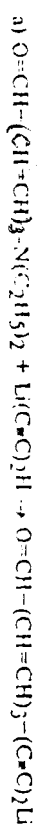


Е

(гидрирование нитрида в кислой среде)

В результате этих превращений получается соединение состава $C_{13}H_{10}O_2$, являющееся не условно изомером микоминина.

Синтез ди-транс-микоминина осуществлен по ехольной схеме:



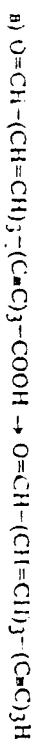
Ф

(нуклеофильная атака ацетилен-иона происходит по атому углерода C₅ а не по карбонильной и группе в результате смещения электронов по сопряженной системе связей и сопряженного нуклеофильного замещения "ликой по стовности, но меншей по нуклеофильности" дивалинтерупции)



Г

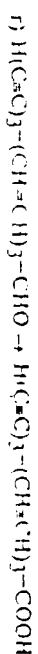
(Сдвигание бромациленов и ацетиленов дитин с введением третьей тройной связи)



И

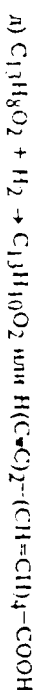
(декарбоксилирование дивалитоксидов типа $O=C\equiv CH-COOH$ с переносом электронов смещений по сопряженной системе кратных связей)

Реакции а-в проводят без выделения промежуточного соединения



1

(избирательное окисление ацетиленов группы при наличии кратных связей)



Ж

Гидрирование тройной связи на гетерогенном катализаторе даст транс-аткин. Название "ди-транс-микоминин" связано с тем, что в нем 2 двойных связи имеют транс-конфигурацию. В изомерном ему микоминине лишь одна из двух двойных

связей имеет транс-конфигурацию; вторая $\text{CH}=\text{CH}$ -связь микроинна имеет цис-конфигурацию.

Поскольку все три изомера при гидрировании дают одно и то же соединение, они не имеют одного и тот же нерастворимый углеродный скелет.

таким образом, в молекуле микроцикла неразветвленный углеродный скелет C_{13} с концевой группой $SOOH$ имеет 8 κ -связей (ряд C_nH_{2n-6}).

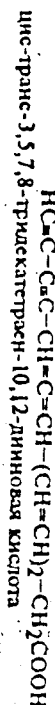
Возникновение опресковой изомерии возможно лишь пространственно построениях в виде выпяченного тетраэдра:



с. Изменение ИК-спектра никоминина при его превращении в изономинин (незастоял полосы поглощения, характерные для алиенов (1950 см^{-1}) и терминальных диэтиленов (3180 см^{-1})).

Такое изменение структуры соответствует превращению(изомеризации) фрагментов $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-$ в группу $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ с передачей сопряжения по системе кратных связей, то есть ациклической перестройкой(в соответствии с увеличением термодинамической устойчивости этих изомеров), протекающей под действием оснований через мезомерные ионы.

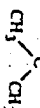
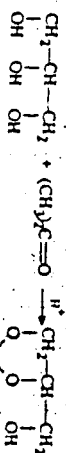
Кітак, микоміцїї і маєст слякуюшес стросніне



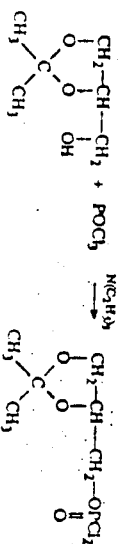
Задания 6

1. Синтез можно провести, исходя из глицерина. Для этого нужно окислить глицерин до глицерина-1,2-диола, а затем окислить до глицерина-1,2,3-диола.

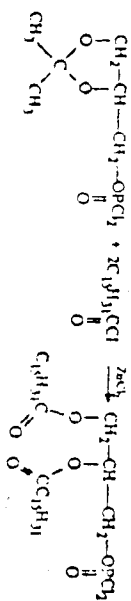
при сорбировании сложного эфира фосфата цинка группировки только по одной из групп OH необходимо защитить две остальные с помощью кетальной защиты. Кетоны с гликолами в кислой среде легко образуют диоксоацетальный цикл. В данном случае глицерин с ацетоном даст 1,2-изопропидиленглицерин



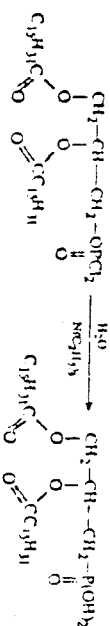
2. Оставшаяся свободная группа OH может быть проэтерифицирована хлоридом фосфора в присутствии триэтилamina в качестве акцептора HCl (для предотвращения выделения свободной HCl, которая может вызвать разрушение диэксолана) с образованием дихлорфосфата 1,2-миспропилдигентиллцирина



3. На третьем этапе можно провести снятие защиты с одновременно адипированном 2 модели хлорантрена пальмитиновой кислоты в присутствии основного хлориста цинка, что приведет к соответствующему липидитату



4. На заключительном этапе титрования диэтилового эфира следует проводить титрование количеством воды в присутствии триэтаноламина во избежание титрования сложнорастворимых групп в присутствии свободной HCl.



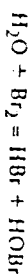
Задания 7

Соединение Δ имеет формулу $C_{17}H_{14}O_2$. Соотношение $x : y$ одинаково в соединении Δ и C и равно $x : y = 76/12 : 6,3/1 = 6,3 : 6,3 = 1 : 1$, поэтому формула вещества Δ $(C_8H_6)_2O_2$. На долю O_2 приходится 100 - 76 - 6,3 = 17,7%, что соответствует $G/n = (12 + 1) \cdot 17,7/82,3 \sim 2,8$ единиц атомной массы на одну группу CN . При $n = 5$ и $z = 1$ получаем $\Delta(G) \sim 14$ и формулу вещества $\Delta = C_{17}H_{14}N$.

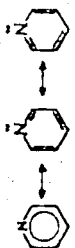
Рассмотрим другие варианты: $n \approx 10$, $z \approx 1$ или $n \approx 20$, $z \approx 1.5$. В первом случае $A(G) = 28$ (Si); во втором — $A(G) = 56$ (Fe). Оба варианта не годятся, т.к. вещество не содержит элементов, образующих неустойчивые оксиды.

последнее объяснение А. перекосом валорной соотношенности $C : H$ остатка не unreasonable, хотя доля C и H увеличиваются до 82,3/17,2 = 68,6%, а доля остальных элементов возрастает до 31,4%. Это может соответствовать только включению в состав молекулы 1 атома кислорода (по не OH) или также атомов O на атом кислорода. Если формула вещества $C = (C_5H)_nO_x$, то $M/(C + 16A) = 13n / 31,4/68,6 = 6n$. При $n = 5$ $M/(C + 16A) = 30$ и при $z = 1$ и $k = 1$ состав C соответствует формуле C_5H_5NO (при $z = 0$ включение k не имеет установившегося значения, а округление k до 2 дает иррациональную формулу $C_5H_5N^{0,2}O_2$, не соответствующую ни одному реальному веществу).

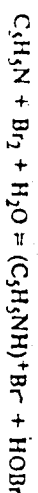
основными свойствами и смещает равновесие реакции брома с водой вправо.



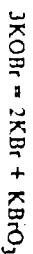
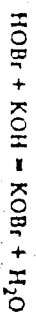
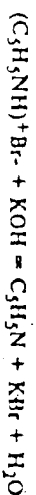
Формально C_5H_5N имеет высокую степень ненасыщенности и его устойчивость к присоединению брома указывает на ароматический характер соединений А. На основании молекулярной формулы и свойств соединения А ему можно приписать структуру анионного ароматического гетероциклического соединения - пиридина



Пиридин имеет свободную пару электронов на атоме азота, не принимающую участия в построении ароматической системы. Поэтому он является основанием и вызывает диспропорционирование брома в водном растворе



При действии щелочи на обесцвеченный раствор слюда выделяется слабое основание — пиридин и образуются соли

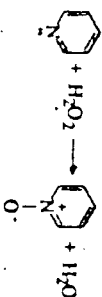


При перестанке раствора удаляется летучий пиридин, а из раствора при охлаждении выпадают кристаллы KBr (содержание Br , $W(Br) = 67,2\%$)

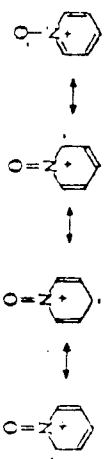
При поджигании маточного раствора (3), содержащего остаток KBr и K_2O_2 , выделяется свободный бром, который и окрашивает раствор в оранжево-красный цвет.



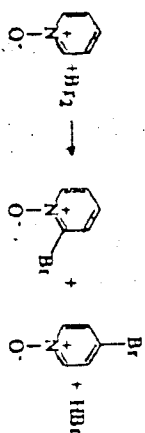
Пиридин, подобно претичным аминам, не имеющим связи NH , окисляется по атому азота с образованием N-оксида (соединение С)



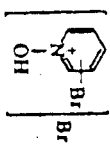
Ароматическая система пиридинового ядра еще менее склонна к окислению, чем бензольное кольцо, поэтому пероксид водорода реагирует только по азоту. В N-оксиде пиридина, напротив, свободные пары электронов кислорода перекрываются с π -системой ароматического ядра, обогащая ее электронной плотностью и повышая реакционную способность ароматического ядра (можно провести аналогично с фенолом или фенолит-ионом)



Это соединение подобно фенолу бромруется с образованием 2- и 4-бром-N-пиридинооксидов



Возможно, что продукты реакции существуют в виде солей



При действии щелочи на этот раствор происходит нейтрализация образующейся кислоты (или разложение солей)



Поскольку при действии бромной воды на N-оксида пиридина (соединение С) образуются только ионы Br^- выделения брома не происходит и окраска не повышается.

10

- $$2. C(C_6(PhCOO)2) = 0.034 M$$
- $$K_a = [PhCOO^-][H^+]/[PhCOOH] = 6.6 \cdot 10^{-5}$$

$$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{PhCOO}^-] + [\text{PhCOOH}]$$

$$[\text{PhCOOH}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}; \quad [\text{Ca}^{2+}] = 0.0005 \text{ M}$$
$$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-] + [\text{Ph}(\text{COO})^-]$$

Допущение: $2[\text{Ca}^{2+}] \ll [\text{PnCOO}^-]$, тогда:

$$K_a = 2(Ca^{2+})^2 [H^+]^2 / 10^{-14} = 6.8 \times 10^{-14}$$

$$pOH = 1/2 pK_a - 1/2 \lg 2 C_{Ca^{2+}}$$

$$p^+ = 8.73$$

3. $n(\text{HC}_2) = 0,05 \times 1 = 0,05 \text{ моль}$

Всех имеем в виду $p-p' = 800^\circ\text{C}$ (исходный); тогда $n(\text{PhCOO})_2\text{Ca} = 6,44/282 = 0,023 \text{ моль}$

$$\begin{array}{rcl} 0.023 \text{ моль} & 0.05 \text{ моль} & \\ \text{Ca(PhCOO)}_2 + 2\text{HCl} & \rightarrow & \text{CaCl}_2 + 2\text{PhCOOH} \\ \text{октадецен орг.} & 0.048 \text{ моль} & \end{array}$$

$$\begin{aligned} m(p-p_a) &= 50 + 100 - m(6, \kappa) \downarrow \\ \bar{e}(6, \kappa) &= 5.61 - m(p-p_a) \cdot 0.289 \cdot 10^{-2} \\ \bar{r}(p-p_a) &= 144.8 \\ m(6, \kappa) \cdot f &= 150 - 144.8 = 5.2 \quad r \end{aligned}$$

$$V(p-p_a) = 144.8 \text{ m}$$

$$C(HCl) = (0.004/144.8) \cdot 10^3 = 0.0278$$

10

- [illegible]

2. Из размерности $[k] = \text{Ньютоном/метр}$ следует, что k -сила, которую необходимо приложить для "растяжения" связи на единицу длины. Очевидно, чем прочнее связь, тем больше k . В условиях задачи молекулы расположены в порядке уменьшения энергии связи NO (т.е. по порядку k — прямая зависимость).

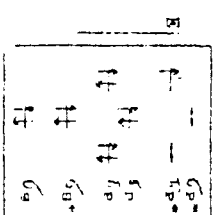
3. Считается, что структурная формула $X-N=O$ неадекватно отображает элементарное строение нитрозилалогенидов, не согласуясь, например, с очень большой длиной связи $X-N$ и очень высокой подвижностью молекулы (эксперимент — 2П, расчет для $X-N=O$ — около 0,3П). Необходимо учитывать чисто-молекулярный резонанс:

$$X-N=O \longleftrightarrow X=N-O$$

Вклад второй структуры становится все более заметным по мере увеличения ЭО галогена, т.е. от брома к фтору. Это приводит к появлению кратности связи NO и к росту χ и $\chi(NO)$.

4. Возможные граничные структуры: $X-N \equiv O$; $\begin{smallmatrix} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H}-N & -N-O \end{smallmatrix}$; $\begin{smallmatrix} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H}-N & -N-O \end{smallmatrix}$. Видел второй структурный минимум, кратность связи близкая к 2. По расчету Н. Ша, $(CH_3)_2N$: связь $(+N)$ -мезомерного эффекта взаимодействует с одновременным увеличением вклада, вторым структурным. Это приводит к понижению частоты связи NO и увеличению $\nu(NO)$.

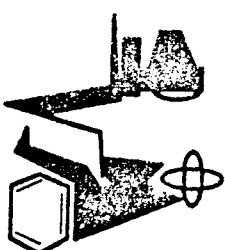
Численным пикированием возможно р-π взаимодействие, приводящее к части связи NO и увеличению $\nu(NO)$:



в. Дополнительная γ -латиноидная узкоинтенсивная о-данов сторона, новая сторона - подматает металл-латиноид, с другой стороны - подматает прочность связи N-O в самом ангидриде, поскольку узкоинтенсивная интенсивность от металла не зависит на выделение разложения окислительных соединений. С понижением степени окисления центрального атома по ряду Fe³⁺, Mn²⁺, V⁵⁺, происходит увеличение γ -латиноидной узкоинтенсивности, что и приводит к уменьшению $\chi(NO)$.

XXX

Менделеевская олимпиада
школьников



I теоретический тур
Задания

1.1 Навеску сплава (0,914 г) циркония и, неизвестного металла количественно прохлорировали хлором при 350°C. Получили слабо окрашенную смесь твердых хлоридов массой 2,405 г. При растворении этой смеси в воде выпадает белый осадок.

ВОПРОСЫ:

1. Рассчитайте массу оксидов, которые можно получить при прокаливании навески сплава, указанной в условии, в муфельной печи.
2. Определите качественный и количественный (массовая доля) состав сплава.
3. Приведите уравнения химических реакций взаимодействия хлоридов с водой.
Примите атомную массу циркония равной 91 г/моль.

1.2 Один из лабораторных способов получения вещества А заключается в обработке кипящего четыреххлористого углерода серным ангидридом, взятым в виде олеума. При этом наряду с А образуется продукт Б.

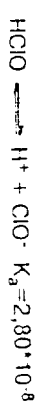
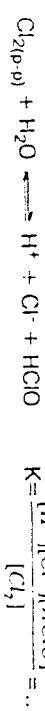
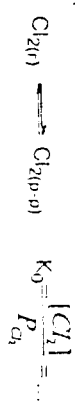
Вещество А представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с резким запахом, слегка дымит на воздухе, температура кипения 69°C (при давлении 43 мм рт.ст.) или 100°C (146 мм рт.ст.). В чистом виде А крайне медленно растворяется в ледяной воде, однако быстро гидролизуется при наличии примесей. Для очистки от примесей рекомендуется добавление хлорида натрия и последующая перегонка. На нейтрализацию смеси кислот, образовавшихся при растворении в воде 1 ммоль А идет 32,4 мл 0,185 М раствора щелочи.

Газообразное вещество Б состоит из плоских молекул. В ИК-спектре поглощения имеется очень интенсивная характерная полоса при 1820 см⁻¹, т.е. примерно в той же частотной области, что и аналогичная полоса поглощения в спектрах формальдегида, ацетона и мочевины.

ВОПРОСЫ:

1. Что представляют собой вещества А и Б? Приведите их структурные формулы и названия.
2. Приведите уравнение синтеза А и установите массовую долю серного ангидрида в олеуме, если содержание серы как элемента в использованном олеуме 38,5%.
3. Запишите уравнение гидролиза А. Какой продукт, как правило, загрябнет вещество А? Гидролизуется ли вещество Б?
4. При какой температуре кипит А при нормальном атмосферном давлении? Оцените энтальпию испарения А.
5. Вещество Б способно образовывать непрочные комплексы с галогенидами некоторых d-элементов. Предскажите причину и характер изменения характеристической частоты в спектре Б под действием координации.

1.3 При 25°C и давлении хлора 1 атм, растворимость его в воде составляет ~~2000~~ 1803 мл/л. При этом следует учесть ряд протекающих процессов:



ВОПРОСЫ:

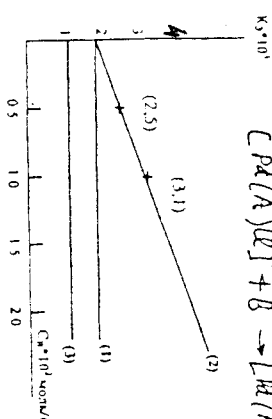
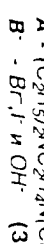
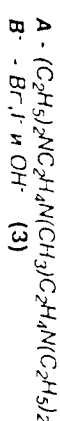
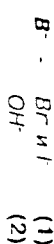
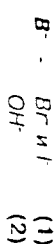
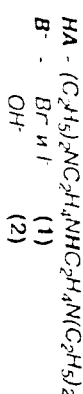
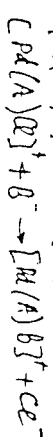
1. Рассчитайте константы равновесия K_0 и K , если:
 $\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- \quad (E_1^0 = 1,36 \text{ В})$
 $\text{Cl}_{2(\text{р-р})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- \quad (E_2^0 = 1,40 \text{ В})$
 $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (E_3^0 = 1,63 \text{ В})$
2. Выведите формулы для расчета $[\text{H}^+]$, $[\text{HClO}]$, $[\text{Cl}^-]$ и $[\text{Cl}_{2(\text{р-р})}]$ через давление Cl_2 .
3. Вычислите концентрацию этих частиц, если при хлорировании воды давление хлора - 1,0 атм.

4. Определите массу "антихлора" ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), которую надо использовать, чтобы в питьевой воде убрать активный хлор (Cl_2 , HClO и ClO^-).

5. Каким образом при хлорировании воды расход тиосульфата снижают до 5 мг/л?
При решении задачи не учитывайте диссоциацию воды и наличие в ней растворенных веществ.

$$\text{Уравнение Нернста } E = E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]}$$

1.4 При изучении реакции замещения в комплексах палладия (II) были получены зависимости экспериментальной константы скорости (K_3) от концентрации заместителя (C_B):



ВОПРОСЫ:

1. Почему зависимости 1 и 3 отличаются от 2?
2. Напишите математические уравнения для К₃.
3. Предложите механизмы реакций.
4. Как и почему изменится К₃, если А - $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$?

1.5 Для непредельных углеводородов характерны реакции полимеризации. Их частным случаем, имеющим важное практическое значение, являются реакции димеризации.

При фотохимической димеризации пропандиена образуется смесь двух изомерных димеров А и В. Один из них (А) при нагревании с подкисленным раствором перманганата калия образует кислоту Х, которая легко отщепляет воду, превращаясь в соединение У состава $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$. При окислении второго соединения (В) в растворе не обнаруживаются никаких органических соединений.

Бутадиен-1,3 при нагревании в запаянной ампуле при 40-50°C образует димер, дегидрирование которого на хромоксидном катализаторе при 450-500°C дает единственный углеводород С, содержащий 92,3% углерода и образующий при окислении кислоту D. Действие брома на серебряную соль этой кислоты дает соединение J, содержащее примерно 50% брома.

Циклопентадиен представляет собой жидкость с т. кип. 42°C, которая при хранении легко превращается в труднотеплестое вещество Е. При его нагревании в колбе с высоким дефлегматором до температуры выше 130°C начинается выделение паров, конденсирующихся при 42°C. Циклопентадиен и вещество Е можно осторожно восстановить диминимом ($\text{HN}=\text{NH}$), при этом образуются соединения F и G, соответственно. F содержит 85,7% углерода и дает в ПМР спектре один мультиплет в области 1,2 м.д. Соединение G имеет плотность паров, в 1,943 раза превышающую плотность паров Е. Если пары вещества G осторожно пропустить над нагретым хлоридом алюминия, оно частично превращается в изомерное соединение Н, представляющее собой кристаллы с камфорным запахом, возгоняющиеся при комнатной температуре. Спектр ПМР соединения Н содержит сигналы двух типов протонов в соотношении 1:3.

Соединение Н сходно по структуре с веществом Z, полученным впервые А.Н.Бутлеровым при упаривании смеси формалина и насыщенного спирта.

ВОПРОСЫ:

1. Напишите схемы димеризации пропандиена и окисления образующихся димеров.
2. Установите расчетом формулы соединений С, D и J. Напишите схему образования соединения J из бутадиена.

3. Напишите схемы превращений циклопентадиена и его димера, указанные в условиях задачи. Изобразите пространственное строение веществ Е, G и Н.
4. Изобразите схему образования Z и укажите области его применения.

1.6 По мере создания новых экспериментальных методов разделения смесей, в частности, метода газо-жидкостной хроматографии, были проверены и уточнены результаты ряда исследований, выполненных в конце прошлого и в первой половине нынешнего века.

Плотность газо-хроматографического излучения состава смеси, полученной при интенсивном облучении раствора хлора в углеводороде А, показала, что наряду с непроагрировавшим углеводородом А в смеси среди продуктов реакции обнаруживается б монохлорпроизводных, а также некоторое количество ди- и трихлорпроизводных (разделение геометрических и пространственных изомеров при этом анализе достигнуто не было).

Относительная плотность паров полученных ди- и трихлорпроизводных в 1,324 раза превышает плотность паров двух монохлорпроизводных X и Y и в 1,349 раза выше плотности паров остальных четырех монохлорпроизводных Z₁-Z₄.

ВОПРОСЫ:

1. Установите молекулярные формулы соединений А, X(Y) и Z.
2. Установите, сколько изомеров существует у углеводорода А и сколько монохлорпроизводных должно образоваться при хлорировании каждого из изомеров.
3. Попытайтесь дать объяснение полученным экспериментальным результатам и предложите схему механизма образования монохлорпроизводных X, Y, Z₁-Z₄.
4. Во сколько раз должна различаться скорость гидролиза соединений X и Y при использовании 0,5 М и 1М водно-спиртового раствора гидроксида калия? Ответ мотивируйте.
5. Можно ли различить полученные ди- и трихлорпроизводные по продуктам их полного гидролиза? Приведите схемы соответствующих реакций.

1.7 Газообразное органическое вещество А обеспечивает бромную воду, образуя соединение В, содержащее 85,57% брома. При добавлении В к горячему спиртовому раствору КОН выделяется газ С, в спектре ПМР которого обнаруживается только 1 тип протонов. При пропускании газа С через избыток раствора метилминийбромидом выделяется газ D и образуется раствор соединения E. Раствор E

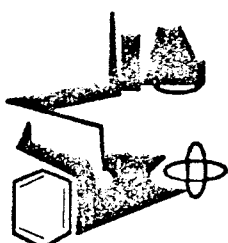
ввели в реакцию с бензофеноном (дифенилкетон), а продукт реакции **F** обработали раствором хлорида хрома(II) в соляной кислоте. При этом было получено соединение **G**, 3,8 мг которого при сжигании в избытке кислорода образуют только диоксид углерода (13,2 мг) и воду (1,8 мг).

ВОПРОСЫ:

1. Установите молекулярные и структурные формулы соединений **A-G**.
2. Напишите схемы осуществленных превращений.
3. Предложите механизм образования **G** из **F** в форме последовательности элементарных стадий процесса. Дайте необходимые пояснения.
4. Как называется класс соединений, к которому принадлежит вещество **G**?

XXX

Менделеевская олимпиада
школьников



I теоретический тур
Решения

Москва
1996

1.1 (Сычев Ю.Н.)

1. Масса хлора, вступившего в реакцию, равна: $2,405 - 0,914 = 1,491$ г, что составляет $1,491/35,5 = 0,042$ моль-эквивалента хлора $\nu(\text{Cl}_2)$. По закону эквивалентов с этой навеской сплава провзаимодействует такое же число моль-эквивалентов кислорода. Тогда $m(\text{O}_2) = 0,042 \cdot 8 = 0,336$ г и масса оксидов будет равна $m(\text{оксидов}) = 0,914 + 0,336 = 1,25$ г.

2. Суммарное количество моль-эквивалентов металлов в образце сплава равно:

$$\frac{m \cdot 4}{91} + \frac{0,914 - m}{4} \cdot x = 0,042 \quad (1)$$

Здесь A - атомная масса неизвестного металла, m - масса циркония в образце сплава, x - валентность неизвестного металла.

Если бы исходная навеска содержала только цирконий, то число моль-эквивалентов было бы равно $0,914/91 \cdot 4 = 0,040 < 0,042$. Отсюда: а) $x > 4$; б) $x \leq 4$ и $A < 91$. С учетом условий хлорирования и цветности смеси хлоридов вторым металлом может быть либо железо ($x=3$), либо ниобий ($x=5$). Более вероятен ниобий, т.к. при взаимодействии в водной среде образуется белый осадок. Если бы в сплаве вместо ниобия присутствовало железо, осадок бы не выпал.

Преобразуем формулу (1):

$$m = \frac{91 \cdot A \cdot 0,042 - 91 \cdot 0,914 \cdot x}{4 \cdot A - 91 \cdot x}$$

Для ниобия $A=93$ г/моль, $x=5$ Отсюда $m=n(\text{Zr})=0,728$ г и $m(\text{Nb})=0,186$ г.

$w(\text{Zr})=79,65\%$; $w(\text{Nb})=20,35\%$.

3. $\text{ZrCl}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{ZrOCl}_2 + 2\text{HCl}$

$2\text{NbCl}_5 + (5+n)\text{H}_2\text{O} = \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 10\text{HCl}$

1.2 (Медведев Ю.Н.)

1. Б - плоская молекула (sp^2), верооятен фрагмент $\text{C}=\text{O}$ (по аналогии с $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$, $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$) - фосген COCl_2 .

А - $\text{X}^{\text{II}}\text{O}^{\text{II}}\text{Cl}^{\text{I}}$, причем $6x=2y+z$, тогда А: $\text{S}_{\frac{2y+z}{6}}\text{O}_{\frac{2y+z}{6}}\text{Cl}_2$.

Гидролиз: $\text{S}_{\frac{2y+z}{6}}\text{O}_{\frac{2y+z}{6}}\text{Cl}_2 + \frac{2y+z}{6} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{2y+z}{6} \text{H}_2\text{SO}_4 + z\text{HCl}$.

$\nu(\text{H}^+) = \nu(\text{OH}^-) = 0,0324 \cdot 0,185 \text{M} = 6 \cdot 10^{-3}$ моль.

Т.к. при гидролизе 1 ммоль А образуется $(\frac{2y+z}{6} \cdot 2 + z)$ моль ионов

H^+ , то

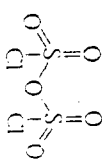
$$\left(\frac{2y+z}{6} \cdot 2 + z\right) \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-3}, \text{ откуда}$$

$$y=9-2z;$$

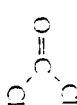
z	0	1	2	3	4	5
y	9	7	5	3	1	<0
x	3	2,5	2	1,5	1	

Результат $x=2,5$ и $x=1,5$ нельзя учесть, т.к. в этом случае уменьшился бы $\nu(\text{H}^+)$ и должен возрасти расход OH^- . Остаются $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ и SOCl_2 . Г. размещение четырех атомов Cl и атома O вокруг атома S стериически затруднено, то А - $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. ($M=215$ г/моль).

Итак, А - хлористый пиросульфурил, $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$



Б - фосген



2. Пусть в 100 г oleuma содержится x г SO_3 и $(100-x)$ г H_2SO_4 . Тогда $m(\text{S}) = 32x/80 + (100-x) \cdot 32/98 = 38,5$, откуда $x=79,0\%$.

$\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$.

3. Как правило, имеется примесь хлорсульфоновой кислоты HSO_3Cl как промежуточного продукта при гидролизе. Добавление NaCl приводит к образованию хлорсульфоната натрия, а чистый $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ отгоняют.

Гидролиз фосгена протекает по уравнению



$$4. \lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H^{\circ}(T_2 - T_1)}{2,303 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}$$

$$\lg \frac{46}{43} = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}{\Delta H(100 - 69)}$$

$$\Delta H_{\text{жср}}^{\circ} = 41838 \text{ Дж/моль} = 41,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\lg \frac{766}{43} = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}{2,303 \cdot 8,314 \cdot T_2 \cdot T_1}$$

т.о. $T_2=425$ К или 152°C .

5. При координации фосгена по типу $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Me}$ электронная плотность от атома кислорода смещается к атому металла, кратность, энергия и прочность связи $\text{C}=\text{O}$ уменьшаются, и уменьшается характеристическая частота в спектре.

1.3 (Розанцев Г.М.)

$$\lg K = \frac{n(E_1 - E_2)}{0,059}$$

1. Из уравнения Нернста:

$$\lg K_0 = 2 \cdot (1.36 - 1.40) / 0.059; K_0 = 4.40 \cdot 10^{-2};$$

$$\lg K_1 = (1.36 - 1.63) / 0.059; K_1 = 2.65 \cdot 10^{-5};$$

$$K = \frac{K_1}{K_0} = 2.65 \cdot 10^{-5} / (4.40 \cdot 10^{-2}) = 6.02 \cdot 10^{-4}.$$

$$2. C_{O_2} = C - [Cl_2] + 0.5([HClO] + [ClO^-] + [Cl^-]); [Cl^-] = [HClO] + [ClO^-]$$

$$[Cl_2] = K_0 \cdot P_{O_2}; [Cl^-] = C - [Cl_2] = C - K_0 P_{O_2};$$

$$[HClO] = \frac{K \cdot [Cl_2]}{[H^+] \cdot (C - K_0 \cdot P)} = \frac{K \cdot K_0 \cdot P}{[H^+] \cdot (C - K_0 \cdot P)}$$

$$[ClO^-] = \frac{K_a \cdot [HClO]}{[H^+]} = \frac{K_a \cdot K \cdot K_0 \cdot P}{[H^+] \cdot (C - K_0 \cdot P)}$$

$$[H^+] = [Cl^-] + [ClO^-] = C - K_0 \cdot P + \frac{K_a \cdot K \cdot K_0 \cdot P}{[H^+] \cdot (C - K_0 \cdot P)}$$

$$(C - K_0 P)[H^+]^2 - (C - K_0 P)^2 + K_a K K_0 P = 0;$$

$$3. C = \frac{RTV}{PV} = \frac{1 \cdot 2028 \cdot 1803}{0.082 \cdot 298 \cdot 738} = 9.9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[H^+]^3 - 9.99 \cdot 10^{-2} [H^+]^2 - 1.99 \cdot 10^{-4} = 0;$$

Последним слагаемым можно пренебречь. Тогда
 $[H^+] = 0.039; 0.0298$
 По уравнениям из пункта 2:

$$[Cl_2] = 4.40 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[Cl^-] = 2.9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; 2.38 \cdot 10^{-2}$$

$$[ClO^-] = 1.25 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}; 2.80 \cdot 10^{-8}$$

$$[HClO] = 1.74 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; 2.38 \cdot 10^{-2}$$

$$4. \text{ Содержание активного хлора: } [Cl_2] + 0.5([HClO] + [ClO^-]) = 9.38 \cdot 10^{-2}$$

$$4Cl_2 + S_2O_3^{2-} + 5H_2O = 2SO_4^{2-} + 8Cl^- + 10H^+$$

$$m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0.25 \cdot 238 \cdot 10^{-2} \cdot 248 = 3.38 \text{ г.}$$

Расход очень большой. Он может быть реально еще больше, т.к. тиосульфат разлагается в кислом растворе (хотя скорость окисления выше скорости разложения).
 Воду выдерживают до удаления большей части хлора и лишь затем добавляют тиосульфат.

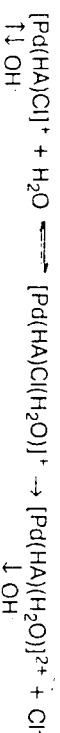
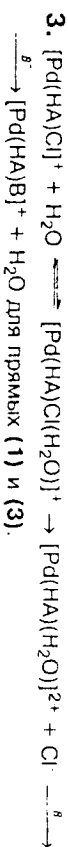
1.4 (Розалисса Г.М.)

1. Если комплекс в избытке - это условие псевдопервого порядка. В случае **HA** ($C_2H_5)_2NC_2H_4NHC_2H_4N(C_2H_5)_2$, а **B** - Br^- и **I**, реакция идет через интермедиант, включающий растворитель. Поэтому K_3 не зависит от C_B . Если **B** - OH^- , то реакция идет через интермедиант с растворителем и **B**, т.е. по двум потокам. Это возможно благодаря атаке OH^- протона в группе $-NH-$. При замене ее на CH_3 процесс идет независимо от природы **B**.
 $K_3 = K_5 = 2 \cdot 10^{-3} (B^- - Br^-, I^- \text{ для (1)})$

$$K_3 = K_5 = 1 \cdot 10^{-3} (B^- - Br^-, I^-, OH^- \text{ для (3)})$$

$$K_3 = K_5 + K_B \cdot C_B; K_B = \frac{(31 - 25) \cdot 10^{-3}}{(10 - 0.5) \cdot 10^{-2}} = 0.12;$$

$$K_3 = 2 \cdot 10^{-3} + 0.1 C_B (B^- - OH^- \text{ для (2)})$$

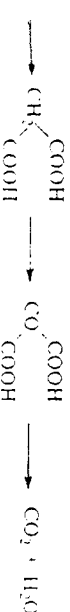
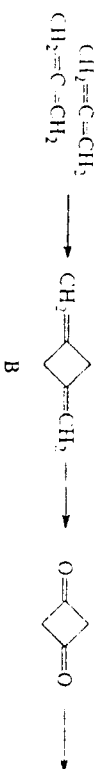
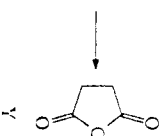
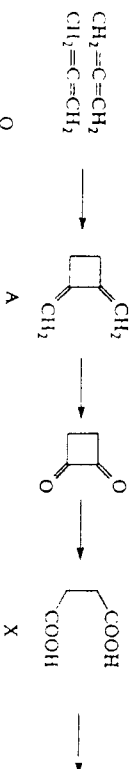


для прямой (2).

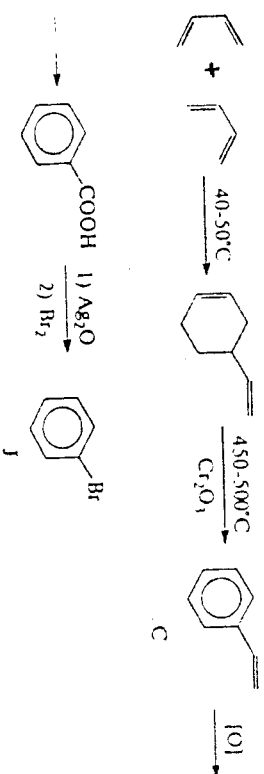
4. K_3 увеличивается, т.к. этот лиганд создает меньше стерические затруднения для атаки **B**.

1.5 (Ворогушин А.В.)

При фотохимической димеризации пропандиена образуется смесь изомерных диметиленициклобутанов

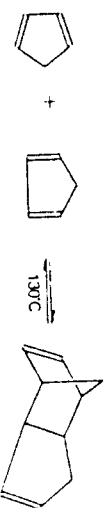


При нагревании бутандиена в запаянной ампуле происходит димеризация по типу реакции Дильса-Альдера с образованием винилциклопексена, который при дегидрировании дает стирол (92.3% углерода)



Окисление стирола проходит по двойной связи с образованием бензойной кислоты, серебряная соль которой при обработке бромом дает бромбензол (51% брома).

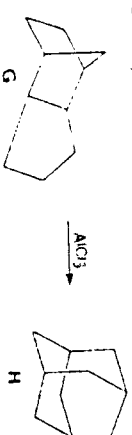
Циклопентадиен при хранении димеризуется по типу реакции Дильса-Альдера, давая димер следующего строения (E)



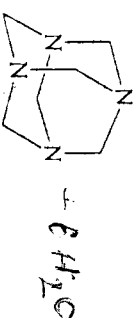
Деполимеризация проходит легко при нагревании выше 130°C. При восстановлении диминном циклопентадиен превращается в циклопентан F, а в димере восстанавливаются обе двойные связи, давая G (C₁₀H₁₆).



С хлоридом алюминия G образует адамантан H (C₁₀H₁₆)



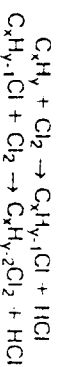
При нагревании смеси раствора формальдегида и аммиака образуется уротропин - тетраадамантан (в уротропине условные группы СН адамантана заменены на третичные атомы азота).



Уротропин используется как лекарственное вещество, для синтеза взрывающих веществ, в органическом синтезе.

1.6 (Чуранов С.С.)

Взаимодействие углеводорода C_xH_y (M=12x+y) с хлором на свету протекает по уравнению



Монохлорпроизводные углеводорода C_xH_y, x и y имеют формулу C_xH_{y-1}Cl (M=12x+y-1+35,5), а дихлорпроизводные имеют формулу C_xH_{y-2}Cl₂ (M=12x+y-2+71).

Из соотношения (12x+y+69)/(12x+y+34,5)=1,324 получаем 12x+y=72. Это неопределенное уравнение имеет химически приемлемое решение при x=5 и y=12, т.е. формула углеводорода A - C₅H₁₂.

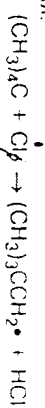
Из аналогичного уравнения для четырех монохлорпроизводных Z₁-Z₄ получаем (12x+y+69)/(12x+y+34,5)=1,349, 12x+y=64,35 и неопределенное уравнение не имеет решения в целых числах. Если принять, что молекулярная формула монохлорпроизводных X и Y - C₅H₁₁Cl, молекулярная масса равна 106,5. Тогда молекулярная масса соединений Z равна 106,5•1,324/1,349=104,5. Уравнение 12x+y+35,5=104,5 или 12x+y=69 имеет решение при x=5, y=9. Следовательно, формула соединений Z - C₅H₉Cl, и соединения X и Y не являются изомерами Z₁-Z₄, причем Z₁-Z₄ не являются производными углеводорода A состава C₅H₁₂.

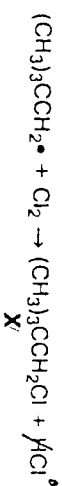
Углеводород C₅H₁₂ имеет 3 изомера, которые при хлорировании могут образовывать следующие монохлорпроизводные:

n-пентан CH₃CH₂CH₂CH₂CH₃ — 3 структурных изомера C₅H₁₁Cl, 2-метилбутан (CH₃)₂CHCH₂CH₃ — 4 структурных изомера C₅H₁₁Cl, неопентан (CH₃)₄C — 1 структурный изомер C₅H₁₁Cl.

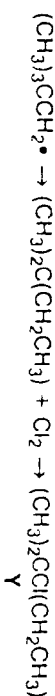
Известно, что скорости хлорирования при перичном, вторичном и третичном атомах углерода различаются в 2-5 раз, поэтому реакция проходит избирательно и обычно образуются все возможные структурные изомеры. Получение 2 изомеров монохлорпроизводных C₅H₁₁Cl и образование изомеров C₅H₉Cl свидетельствует о том, что соединение A не может быть n-пентаном или 2-метилбутаном.

Реакция хлорирования происходит по свободнорадикальному механизму. При хлорировании неопентана образуется первичный свободный радикал.

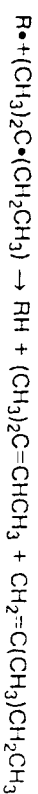




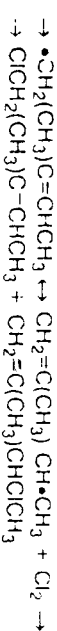
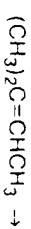
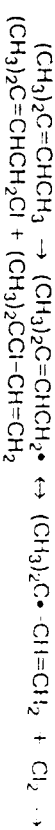
Первичные свободные радикалы имеют большую энергию образования (менее стабильны), чем вторичные и третичные, и, если предположить, что малостойчивый первичный свободный радикал перегруппировывается в более стабильный третичный радикал, то можно объяснить образование второго монохлорпроизводного из неопентана.



Эта гипотеза позволяет объяснить образование монохлорпроизводных **Z** ($\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$), которые являются производными алкана C_5H_{10} . Третичные радикалы легко превращаются в непредельные углеводороды



Образовавшиеся непредельные углеводороды могут подвергаться хлорированию в аллильное положение, скорость которого выше, чем скорость хлорирования алканов. Это связано с дополнительной стабилизацией промежуточно образующихся мезомерных аллильных радикалов.



На втором этапе реакции образуются 4 изомерных монохлорпроизводных аллильного типа $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$ ($M=104,5$), плотность паров которых в 1,349 раз меньше плотности дихлорпроизводных $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2$ ($M=141$; $141/104,5 = 1,349$)

Гидролиз монохлорпроизводных $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$, имеющих атом галогена при первичном **X** и третичном **Y** атоме углерода, проходит по различным механизмам. Первичные хлорпроизводные гидролизуются, преимущественно, по бимолекулярному механизму, и скорость их гидролиза пропорциональна концентрации как галогенопроизводного, так и щелочи ($V=K[\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}][\text{KOH}]$), и при увеличении концентрации щелочи вдвое скорость реакции увеличивается тоже вдвое.

Третичное галогенопроизводное (**Y**) гидролизуется, преимущественно, по мономолекулярному механизму: скорость реакции определяется только концентрацией галогенида и не зависит от концентрации щелочи.

Дихлорпроизводные типа RCHCl_2 и $\text{RSCl}_2\text{R}'$ при полном гидролизе дают карбоксильные соединения

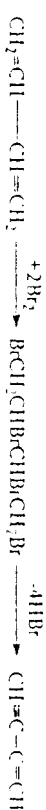
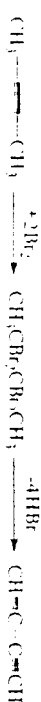
$\text{RCHCl}_2 \rightarrow \text{RCOOH}$ (обнаруживается реакцией серебряного зеркала). $\text{RSCl}_2\text{R}' \rightarrow \text{RCOOH}$ (образование оксидов, гидразонов и отсутствие реакции серебряного зеркала)

Ди- и трихлорпроизводные, имеющие атомы хлора при разных атомах углерода, дают диолы и триолы, которые обнаруживаются по реакции с гидроксидом меди в щелочном растворе.

1.7 (Июнь И.)

Соединение **B** имеет формулу C_4H_6 , и молекулярная масса группировки **R** равна $M(\text{R})=14,43 \cdot 80/85,57=13,5$. Величины $M=13,5$, 27, 40,5 при $n=1-3$ не позволяют найти формулы **A** и **B**. Молекулярную массу $M=54$ (при $n=4$) имеют соединения состава C_4H_6 , $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$. Соединение $\text{HN}=\text{C}=\text{C}=\text{NH}$ не существует, соединение $\text{HC}=\text{C}=\text{CHO}$ не может быть газообразным. Таким образом, вещество **A** имеет формулу C_4H_6 , которой соответствуют четыре ациклических углеводорода, образующие тетрабромиды $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$: бутин-1, бутин-2, бутаден-1,2 и бутаден-1,3 (а также непредельные циклоалкены).

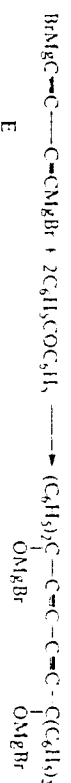
Действие спиртового раствора щелочи на галогенопроизводные сопровождается отщеплением галогеноводорода и образованием непредельных соединений. Тетрабромиды этилacetилена и 1,2-бутадиена могут отщепить только две молекулы HBr , и образующиеся при этом соединения $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2$ не могут быть газообразными. Тетрабромиды 1,3-бутадиена и диметилацетилена могут отщепить 4 молекулы HBr с образованием газообразного диацетилена **C** по схеме:



Диацетилен **C** (бутадин) имеет один тип протонов в спектре ПМР и реагирует с CH_3MgBr



Диаминное производное **E** реагирует с бензофеноном с образованием соответствующего диаминного гликоля **F**



При действии соляной кислоты из **F** должен был образоваться соответствующий гликоль состава $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$:

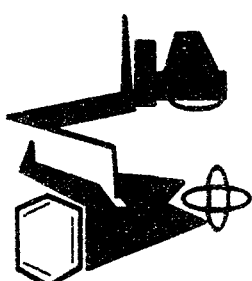


XXXI

**Менделеевская олимпиада
школьников**

3-10 мая 1997

Республика Армения, Ереван



**Теоретический тур
Задания**

Москва
1997

Задача №1.

*О, жидкий, статный владыка
И вьрши, знающие струною!
О камни, розовые жемчуги,
Суровые и дивные!
Славу твою, «Песни о наших
камнях».*

На территории Армении встречается большое число минералов, в том числе и тех, исследование которых дало возможность открыть элементы двух групп Периодической системы Д.И. Менделеева.

1. В 1779 г. К.Шееле на основании различий в результатах взаимодействия с соляной кислотой сумел отличить минерал **A** от трафита (хотя в лабораторных и аптечных тех времена они обозначались одинаково «черная магнезия»). Это открытие позволило Г.Дэви в 1808 г. открыть в этом минерале новый элемент **X**.
2. В 1778 г. К.Шееле действием азотной кислоты на минерал **B**, также похожий на трафит, получил светлый нерастворимый в воде осадок, из которого в дальнейшем был получен новый металл **Y**. Название нового элемента было производным от названия минерала.
3. В 1781 г. обработкой кислотой минерала **B** был получен жеский осадок, из которого удалось выделить очередной новый металл **Z**. Минерал **B** назван в честь Шееле, а элемент **Z** оказался аналогом элемента **Y**.
4. Уже в XX веке из минерала **B** был выделен еще один новый элемент **Q**.
5. Постепенно, открытый в этих двух группах элемент **R** был получен при облучении дейтронами (ядрами тяжелого изотопа водорода) мишени из металла **Y**.

Вопросы:

1. О каких элементах **X**, **Y**, **Z**, **Q** и **R** говорится в задаче?
 2. Как называется минерал **A** и как он взаимодействует с соляной кислотой?
 3. Как называется минерал **B** и как он взаимодействует с азотной кислотой?
 4. При переработке минерала **B** используют следующие стадии:
 - окислительный обжиг минерала
 - растворение отжига в растворе аммиака
 - кристаллизация полученного раствора
 - разложение полученного продукта (термически или действием кислотой)
 - восстановление водородом до металла **Y**.
- На какой стадии процесса может происходить отложение (концентрирование) элемента **Q**?

5. Напишите уравнения реакции синтеза элемента **R**, объясните происхождение его названия.
6. Где в Армении могут находиться наибольшие количества элемента **R**?

Задача №2.

Постоянные термодинамические расчеты позволяют предсказать возможность существования многих типичных соединений. Для этого необходимо оценить адекватно образования такого соединения и знать энергию его кристаллической решетки (указанные величины взаимосвязаны как друг с другом, так и с энергиями ионизации, сродности к электрону, разрыва связей и т.д. и могут быть найдены из термодинамического цикла Борна-Ланде).

Энергия кристаллической решетки **U** (кДж/моль) представляет собой энергию, необходимую для разрушения кристалла с образованием бесконечно удаленных ионов, и может быть найдена по уравнению:

$$U = \frac{1385 \cdot A \cdot Z_+ \cdot Z_-}{r} \cdot (1 - 1/n)$$

где **Z₊** и **Z₋** - заряды катиона и аниона, **r** - межкатомное расстояние в кристалле, выражаемое в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), параметр **n** в среднем равен 8. Постоянная **A**, называемая постоянной Маделунга, определяется типом кристаллической решетки и для наиболее распространенных структур равна 1,747 (NaCl), 2,52 (CaF₂) и 3,18 (YF₃).

Вопросы:

1. Какой закон лежит в основе всех термодинамических расчетов (в частности, в основе принципа Борна-Ланде)? Сформулируйте его.
2. В формуле для расчета энергии кристаллической решетки с целью учета кулоновского взаимодействия (притяжения и отталкивания) данного иона со всеми другими ионами в кристалле (в силу неадекватности ионной связи) появляется постоянная Маделунга **A**. Проставьте себе типичнейшей одномерной кристалл, построенный из чередующихся однокатионных катионов и анионов с межкатомным расстоянием **r**. Вспомогательными формулой для расчета энергии электростатического взаимодействия

$$E = \pm 1385 \cdot Z_+ \cdot Z_- / r$$

расчитайте постоянную Маделунга для такого кристалла.

3. Каков кристаллическая структура хлорида натрия после установления и почему - одномерный полимер (как в п.2) или трехмерный полимер? Найдите энергии соответствующих решеток. Ионные радиусы натрия и хлора равны, соответственно, 0,98 и 1,67 Å.

4. Некоторый элемент Э имеет последовательные энергии ионизации 590, 1145 и 4912 кДж/моль. Ионный радиус E^+ равен 1,14 Å, энергии атомизации 180 кДж/моль. Рассчитайте энергию кристаллических решеток фторидов ЭФ, Э₂ и Э₃ и оцените энергетический барьер образования этих соединений. Какой из фторидов будет наиболее устойчивым при обычных условиях? Возможно ли существование других фторидов при иных условиях? Укажите пути распада неустойчивых фторидов и оцените тепловой эффект этих реакций. Для справок: энергии связи в молекуле фтора 159 кДж/моль, радиус фторид-иона 1,19 Å, среднее значение энергии атома фтора 328 кДж/моль.

Задача №3

В токе CO_2 при 600 °C была проведена реакция: $MCl_{(зм)} \rightarrow A_{(зм)} + B_{(газ)}$. Относительная плотность по водороду В равна 119, молярное соотношение продуктов реакции А:В равно 1:6. При действии на спиртовой раствор А перхлоратом серебра в осадок переходит только 1/3 часть атомов хлора, входящих в состав А.

В 1960 году Шелдон установил, что при 12-тичасовом стоянии на воздухе масса А постепенно увеличивается на 3,6% и образуется вещество С, при действии на спиртовой раствор которого перхлоратом серебра осадок не образуется. При длительном стоянии на воздухе масса С увеличивается и становится практически равной исходной массе А.

Вопросы:

1. Установите металл М в исходном хлориде и определите состав А, В и С.
2. Определите геометрическое строение катиона в веществе А, катодные орбитали металла принимают участие в образовании химических связей в нем.
3. Объясните повышение массы А при стоянии на воздухе, если вещество А устойчиво к окислению. Напишите уравнения реакций происходящих превращений.
4. Определите геометрическое строение С и объясните уменьшение его массы, при длительном стоянии на воздухе.

Задача №4

Помимо азота и других массивных тел, в нашей Галактике имеется большое количество разреженного газа с примесью мелких твердых пылинки (так называемые пылево-пылевые туманности). Основным компонентом межзвездного газа является молекулярный водород. Второй по количеству компонент – гелий (около 0,1 от общего числа

частиц), третий – CO (10⁻⁴ часть от общего числа частиц). Спектроскопическими методами идентифицировано более 100 минорных компонентов, количество каждого из которых составляет 10⁻⁴ - 10⁻¹⁰ части от общего числа частиц. Среди них: H₂O, NH₃, CH₄, CH₃OH, HCN, H₂O⁺.

Несмотря на большое разрежение и низкую температуру, в космическом газе, хотя и медленно, протекают химические реакции. Полагают, что начало им дает ионизация молекулярного водорода космическими лучами ($H_2 \rightarrow H_2^+$). Структурная реакция: $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$, дает начало многочисленным превращениям, например:



Вопросы:

1. Предположите электронное и пространственное строение иона HCO^+ .
2. С какими из перечисленных выше минорных компонентов межзвездного газа будут взаимодействовать ионы HCO^+ ? Какие продукты при этом образуются?
3. Оцените скорость самой вероятной из названных Вами в п.2» реакций, принимая, что:
 - общая концентрация газовых частиц равна 10⁴ част./см³,
 - количество ионов HCO^+ и второй компоненты составляет 10⁻⁸ часть от общего числа частиц,
 - температура равна 20 К,
 - реакция ионов с молекулами в газовой фазе протекает без энергии активации.

Напомним, что средняя кинетическая энергия газовых частиц составляет $3/2 \cdot kT$ (k – константа Больцмана, равная $1,35 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Задача №5.

«Остатки...ли горят Арутилкит»
(Бытие 8, 4).

А. При использовании метода радиоуглеродной датировки необходимо надежно определить радиоактивность древесины недавнего происхождения. По одной из методик древесину сжигают, образующийся углекислый газ переводят в карбонат стронция. Последний восстанавливают магнием, затем продукт обрабатывают водой и выделяющимся азотистым газом вытесняют радиоактивного азота.

1. Напишите уравнения реакций восстановления карбоната стронция и получения азотиста.
2. Какой объем насыщенного раствора гидроксида стронция необходимо взять для приготовления карбоната стронция в количестве, достаточном

для однократного заполнения счетчика аспетиленом (объем счетчика 100 мл, температура 25°C, давление 760 мм рт.ст.)? Примите, что при восстановлении карбоната стронция и получении аспетилена выход продуктов реакции 100%, а количество раствора следует взять с 50%-ным избытком. Произведение растворимости гидроксид стронция $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль}^3/\text{л}^3$.

3. Рассчитайте радиоактивность современной древесины «а» расп./мин на 1 грамм углерода, если радиоактивность, измеренная в п2 равна 1,5 расп./мин.

4. Почему при определении радиоактивности древесины прибегают к достаточно сложной процедуре приготовления образца для измерения, а не измеряют, например, радиоактивность древесины опилок?

В. «По библейскому преданию, на горе Арарат высадился из своего ковчега после всемирного потопа пророк Ной вместе со своим семейством и всеми живыми тварями. Те, кому доведется побывать в Эмидзине, близ Еревана, в храме, где совершает богослужения глава армянско-гэорганской церкви католикос, видели кусточек дерева великой славой – якобы сохранившийся фрагмент Ноева ковчега» (Вильде, З.Альтрихтер. С микромалькультором повсюду. Москва, издательство Мир, 1988 г., с115).

5. Какую радиоактивность на сегодняшний день должна иметь древесина, хранившаяся в Эмидзине? По преданию, Всемирный потоп произошел в 3242 году до Рождества Христова по летоисчислению, принятому православной церковью.

6. Рассчитайте соотношение $n(^{14}\text{C}) : n(^{12}\text{C})$ в древесине в момент постройки ковчега и в той же древесине сегодня.

7. При радиоактивном распаде изотопа углерода ^{14}C испускается β^- – частица. Какой изотоп и какого элемента при этом образуется?

Напомним, что процесс радиоактивного распада описывается уравнением кинетики первого порядка. Примите, что в году 365 дней. Период полураспада $t_{1/2} \text{ } ^{14}\text{C}$ равен 5720 лет.

Задание №6.

В Московском химическом лицее учащимся 10 класса предлагается провести самостоятельное исследование в области органической химии. В рамках одного из таких исследований реализована схема превращений которой на основе орто- и пара-гидроксibenзалдегидов, результаты которой и предлагается Вам расшифровать.

1. При взаимодействии орто- и пара-гидроксibenзалдегидов с бромом в уксусной кислоте (молярное соотношение реагирующих веществ 1:1) с одним из альдегидов образуется только один продукт реакции, а с другим – два продукта, один из которых получается в небольшом количестве.

Напишите схемы превращений и объясните, какой из продуктов и почему образуется в наименьшем количестве. Напишите формулы соединений, которые образуют эти же альдегиды с бромом при молярном соотношении 1:2.

2. Изучено взаимодействие пара-метоксибензалдегида с бромом в уксусной кислоте. При молярном соотношении альдегида к бром 1:1 (слабое нагревание) образуется соединение состава $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrO}_2$ при молярном соотношении 1:2 (нагревание до точки кипения) образуется соединение состава $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrO}_3$ при молярном соотношении 1:3 (блестящее кипение) образуется соединение состава $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$. Предложите структурные формулы полученных веществ и объясните возможные пути их образования.

3. Действие азотной кислоты на раствор 5-бромбензилпирового альдегида в уксусной кислоте (слабое нагревание) ведет к образованию веществ **A** (состав $\text{C}_7\text{H}_4\text{BrNO}_2$) и **B**, причем **B** при кипячении с **B**, в растворе уксусной кислоты образует вещество **C** (состав $\text{C}_7\text{H}_4\text{BrNO}_2$). Массовая доля азота в полученных соединениях составляет 5,7% и 8,4%. Предложите структурные формулы соединений **A**, **B** и **C**.

Задание №7.

Армения известна существованием из стран СНГ, производящей очень важный для техники полимер **И**. Мономером для производства **И** является соединение **A**, окисление которого избытком подкисленного серной кислотой раствора перманганата калия при нагревании приводит к образованию водного раствора, не содержащего органических веществ и выделяющего газ. Плотность полученного газообразного вещества составляет 1,36 г/л при 20°C и давлении 760 мм рт.ст.

Окисление полимера **И** подкисленным серной кислотой раствором хлората калия сопровождается выделением газа и приводит в основном к органическому соединению **X**, которое как при нагревании до плавления, так и при действии азотидхлорида дает соединение **Y** состава $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7$.

Вопросы:

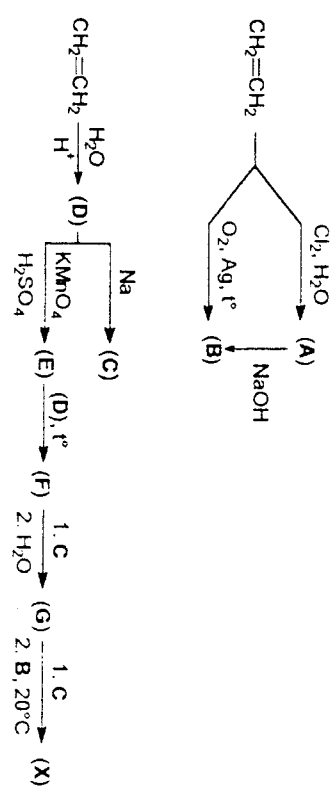
1. Установите структурные формулы веществ **X**, **Y**, **A** и **И**, напишите уравнения описанных превращений.
2. Какую структуру могут иметь следующие звенья полимерной цепи **наиритид**? Ответ поясните формулами строения отдельных звеньев цепи.
3. Предложите схему промышленного синтеза **наиритид** из минерального сырья.
4. Объясните происхождение технических (тривальных) названий мономеров **A** и полимера **И**.

Задача №8.

Малария – одна из самых страшных болезней, от которой еще и в наше время страдают народы ряда народов Африки, Азии и Латинской Америки. В нашей стране эпидемии маларии были ликвидированы еще до Великой Отечественной войны. В этом большая заслуга привадежикт замечательному химик академик Ивану Людвиговичу Кнунишцу, столетие со дня рождения которого было отмечено в прошлом году.

Антималарийный препарат был впервые создан в Германии и запатентован под названием *атебрина*. За импорт этого лекарства страна платила золотом. В начале 30-х годов И.Д.Кнунишц расшифровал химическую структуру *атебрина* и разработал собственный эффективный способ получения *акристин* – отечественного аналога *атебрина*. Промежуточные продукты его синтеза широко используются для создания новых лекарственных препаратов.

В 1934 г. в журнале «Доклады Академии наук», том 1, №6, стр. 312, вместе со своими коллегами И.Д.Кнунишц опубликовал синтез одного из таких промежуточных – соединения **X**, получившего среди ученых название «... Кнунишца». Промышленный синтез **X** может быть осуществлен на базе этилена по следующей схеме:



Соединение **X** имеет состав $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ и при нагревании с разбавленной соляной кислотой превращается в соединение **Y** состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, не реагирующее с гидроксидом натрия.

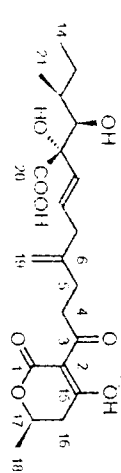
Вопросы:

1. Установите структурную формулу вещества **X**. Напишите схему его промышленного получения, заменив буквы структурными формулами соединений.
2. Установите структурную формулу вещества **Y**.
3. Объясните особенности образования вещества **Y**. Ответ поясните уравнениями протекающих реакций.

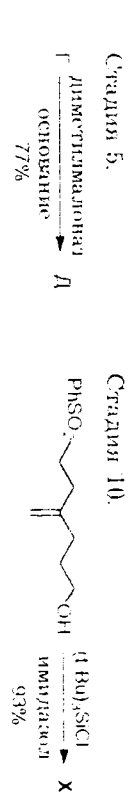
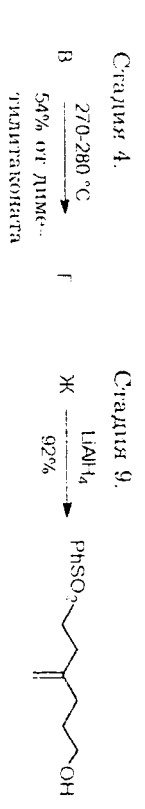
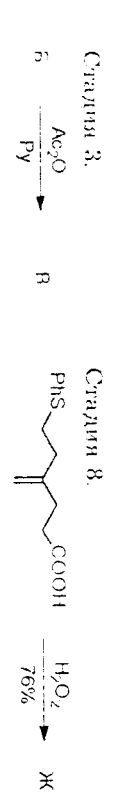
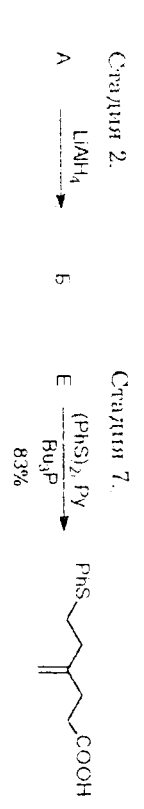
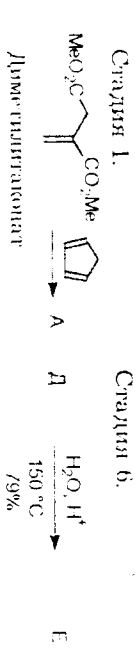
4. В названии вещества **X** «... Кнунишца» замените многооточие названием класса веществ, к которому относится соединение **X**.
5. Назовите соединения **G**, **X**, **Y**.

Задача №9.

В 1954 году Брайн и сотрудники выделили из *Alentia solari*, грибка, паразитирующего на побегах картофеля и томатов, токсин следующего строения.



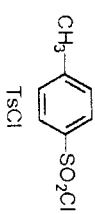
Для доказательства приведенной структуры ее разбили на 3 части (регронализ) и провели синтез каждого фрагмента в отдельности, затем синтезировав из них молекулу в целом. Ниже приводятся последовательность, реакций синтеза вещества **X**, прототипа одного из фрагментов.



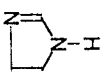
Данные ЯМР на ^1H для **Д** (500MHz , CDCl_3):
 δ 4,87 (s, 1H); 4,86 (s, 1H); 4,18 (t, 2H); 3,75 (s, 6H); 3,63 (t, 1H); 2,67 (d, 2H); 2,37 (t, 2H); 2,04 (s, 3H), где s - синглет, d - дублет, t - триплет.

Вопросы:

1. Проведите ретроанализ и приведите возможные фрагменты разложения (только углеродный скелет).
2. Определите строение **Д**, отнесите сигналы ЯМР.
3. Приведите структурные формулы веществ цепочки синтеза.
4. На стадии 1 циклопентадиен был использован в качестве «защиты». Что и почему надо было «защипать»?
5. Приведите механизм стадии 5.
6. Как может измениться результат на стадии 5, если на стадии 3 вместо уксусного ангидрида подействовать тозилхлоридом?



7. Какие факторы способствуют сохранению енольной структуры (при атомах C_2 - C_{15}) в исходном токсине?
8. Какова роль имидазола на стадии 10?



9. Вычислите суммарный выход в приведенном выше синтезе.

1997

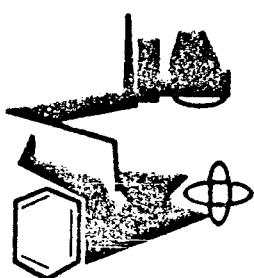
XXXI

Менделеевская олимпиада

ШКОЛЬНИКОВ

3-10 мая 1997

Республика Армения, Ереван



Теоретический тур
Решения

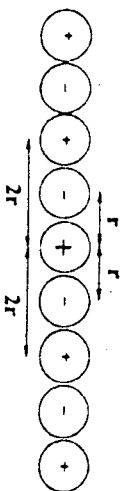
Москва
1997

Задача №1 (автор - А.И.Жуков).

1. Mn, Tc, Re и Mo, W.
2. Черный минерал - пиролюзит:
 $\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
3. Молибденит:
 $\text{MoS}_2 + 6 \text{HNO}_3 = \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{NO} \uparrow$
4. Из молибденита был выделен рений, который концентрируется при обжиге: Высший оксид рения летуч и может быть выделен из газообразных продуктов обжига.
5. ${}^{92}_{42}\text{Mo} + {}^2_1\text{D} = {}^{93}_{43}\text{Tc} + {}^1_0\text{n}$ или ${}^{92}_{42}\text{Mo} + {}^2_1\text{D} = {}^{92}_{43}\text{Tc} + 2 {}^1_0\text{n}$
6. Т.к. технический образует в результате ядерных реакций, то основным местом нахождения его в Армении может быть АЭС.

Задача №2 (автор Ю.Н.Медведев).

1. Закон Гиллеса: «Тепловой эффект реакции не зависит от числа промежуточных стадий, а определяется природой и состоянием реагентов и продуктов реакции».
2. Схема одномерного кристалла с однозарядными ионами:



Энергия притяжения центрального катиона и двух соседних анионов, находящихся на расстоянии r , равна

$$E = -2 \cdot 1385 \cdot q^2/r$$

Энергия отталкивания центрального катиона и двух катионов, находящихся на расстоянии $2r$, равна

$$E = +2 \cdot 1385 \cdot q^2/2r$$

Энергия притяжения центрального катиона и двух анионов, расположенных на расстоянии $3r$, составит

$$E = -2 \cdot 1385 \cdot q^2/3r$$

Дальнейшее очевидно:

$$E = -2 \cdot 1385 \cdot (q^2/r - q^2/2r + q^2/3r - q^2/4r + q^2/5r - q^2/6r + \dots) = -2 \cdot 1385/r \cdot (1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + 1/5 - 1/6 + \dots)$$

В скобках получается 0,62, однако, если найти сумму хотя бы 15-20

членов, то получится 0,69 или, более точно - 0,6931. Кто в задачах с математикой, тот увидит за этим $\ln 2$. Итак,

$$E = -2 \cdot 1385/r \cdot \ln 2 = -A \cdot 1385/r$$

те постоянная Маделунга для одномерного кристалла равна $A=2 \ln 2$. Поскольку $2 \ln 2 > 1$, то притяжение ионов в линейном кристалле более сильное, чем в изолированной паре ионов.

3. Для реального кристалла NaCl

$$E_{\text{реал}} = 1385 \cdot 1,749 \cdot 1/(0,98+1,67) \cdot (1-1/8) = 799 \text{ кДж/моль}$$

Для одномерного кристалла

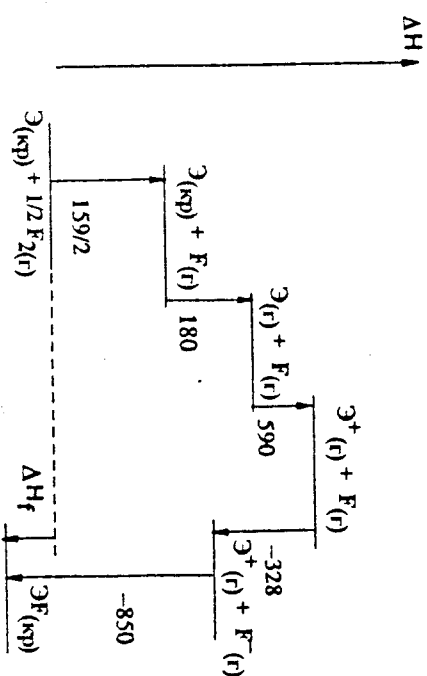
$$E_{\text{реал}} = 1385 \cdot 2 \ln 2 \cdot 1/(0,98+1,67) = 725 \text{ кДж/моль}$$

Если для учета отталкивания ионов ввести член $(1-1/n)$, то энергия решетки понизится до 634 кДж/моль. Следовательно, более устойчив реальный трехмерный кристалл

4. Ионный радиус Zr^{+} примем на 10-15% больше, чем для Zr^{2+} , а для иона Zr^{+} - на столько же меньше (1,3 и 0,9 Å).

$$\begin{aligned} E_{\text{реал}}(\text{ZF}) &= 1385 \cdot 1,747 \cdot 1 / 2,49 \cdot (1-1/8) = 850 \text{ кДж/моль} \\ E_{\text{реал}}(\text{ZF}_2) &= 1385 \cdot 2,52 \cdot 2 / 2,33 \cdot (1-1/8) = 2621 \\ E_{\text{реал}}(\text{ZF}_3) &= 1385 \cdot 3,18 \cdot 3 / 2,09 \cdot (1-1/8) = 5532 \end{aligned}$$

Из цикла Борна-Ланде найдем энтальпию образования фторидов:



$$\Delta H_{\text{доп}}(\text{ZF}) = 159 \cdot 1/2 + 180 + 590 - 328 - 850 = -329 \text{ кДж/моль}$$

Для других фторидов аналогично получаем:

$$\Delta H_{\text{ср}}(\text{ЭФ}_2) = 159 + 180 + (590 + 1145) - 328 \cdot 2 - 2621 = -1203 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{ср}}(\text{ЭФ}_3) = 159 \cdot 3/2 + 180 + (590 + 1145 + 4912) - 328 \cdot 3 - 5532 = +546 \text{ кДж/моль}$$

Очевидно, трифторид не может существовать из-за высокой эндотермичности, обусловленной большими затратами на ионизацию. В любых условиях ЭФ₃ будет разлагаться со значительным выделением тепла.

$$\text{ЭФ}_3 = \text{ЭФ}_2 + 1/2 \text{F}_2, \Delta H = -1203 - 546 = -1749 \text{ кДж}$$

Монофторид и дифторид термодинамически устойчивы по отношению к распаду на простые вещества, однако монофторид будет диспропорционировать по схеме:

$$2\text{ЭФ} = \text{ЭФ}_2 + \text{Э}, \Delta H = -1203 + 2 \cdot 329 = -545 \text{ кДж}$$

Впрочем, это не отрицает возможности его существования в высокотемпературном паре или в аргоновой матрице.

Элемент, рассмотренный в задаче - кальций. Справочное значение $\Delta H_{\text{ср}}(\text{CaF}_2) = -1221 \text{ кДж/моль}$

Задача №3 (автор - Г.М. Розинцев).

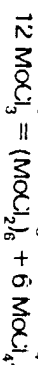
$$M_{\text{г}} = 119 \cdot 2 = 238 \text{ (г/моль)}, A_{\text{г}} + 35,5n = 238.$$

$$\text{при } n = 1 \quad A = 203,5 \text{ (такого металла нет)}$$

$$\text{при } n = 2 \quad A = 167 \text{ (Ег не подходит по условию)}$$

$$\text{при } n = 4 \quad A = 96 \text{ (Мо)}$$

Тогда схема превращения: $\text{MoCl}_3 \rightarrow \text{A} + 6 \text{ MoCl}_4$, т.к. А по условию хлорид, то реакция является реакцией диспропорционирования:



В случае первой реакции трудно представить строение соединения $[\text{Mo}_3\text{Cl}_9]\text{Cl}$, во второй реакции соединение $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{18}]\text{Cl}_4$ - типичное тексадерное кластерное соединение: шесть атомов молибдена образуют октаэдрический металлокластер с одинарными связями молибден-молибден (каждый атом молибдена образует четыре связи), восемь атомов хлора располагаются на восьми гранях, образуя связь с тремя атомами молибдена (каждый атом молибдена образует связи с 4 атомами хлора). Т.о. каждый атом молибдена использует 4 орбитали (d) для образования связи металл-металл и 4 орбитали (dsp²) для связей молибден-хлор и одна p-орбиталь вакантна у каждого атома молибдена. За счет этой орбитали каждый атом молибдена в кластерном соединении способен образовывать еще одну связь.

Увеличение массы составляет $0,036 \cdot M_{\text{г}} = 0,036 \cdot 1002 = 36 \text{ (г на моль А)}$, что может соответствовать присоединению двух молекул воды на

кластерную молекулу.



Все атомы хлора находятся на внутренней сфере кластера, в реакции с перхлоратом серебра осадок не образуется.

При длительном стоянии может происходить внутрисферный гидролиз:



Потеря массы при этом составляет $(36,5 \cdot 100)/1038 = 3,52\%$

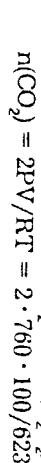
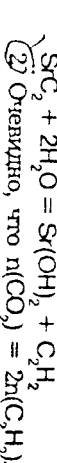
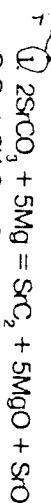
Задача №4 (автор - Г.И. Дентс).

1. NCO^+ является изоэлектронной HCN и имеет аналогичное геометрическое строение: молекула линейна. $\text{H}-\text{C}\equiv\text{O}$:



3. Наиболее вероятной можно считать реакцию «26». Концентрация ионов HCO^+ и молекул NH_3 равна 10 частиц/м³. Обе частицы можно приближенно рассматривать как шарики диаметром 3,5 А. Путь пробега молекулы NH_3 до первой встречи с ионом HCO^+ равен $2,6 \cdot 10^9 \text{ см}$. По формуле $E = mv^2/2$ при 20 К средняя скорость молекул NH_3 равна $1,7 \cdot 10^4 \text{ см/с}$. Среднее время до встречи NH_3 с ионом HCO^+ равно $1,5 \cdot 10^{15} \text{ с}$ или $5 \cdot 10^7 \text{ лет}$. За это время в 1 м³ космического газа должно в среднем произойти 10 соударений NH_3 и HCO^+ . Можно допустить, что доля результирующих столкновений равна 1% (10% поверхности каждой частицы). Таким образом, в 1 м³ до первого результирующего столкновения, в результате которого образуется NH_4^+ ион, в среднем должно пройти $5 \cdot 10^8 \text{ лет}$.

Задача №5 (автор - Ю.Н. Савчев).



$$n(\text{CO}_2) = 2PV/RT = 2 \cdot 760 \cdot 100/62360 \cdot 298 = 8,18 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\text{Растворимость } S_{\text{Sb(OH)}_2} = \sqrt[3]{\frac{11P}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3,2}{4}} \cdot 10^{-4} = 4,31 \cdot 10^{-2} \text{ M. Отсюда}$$

$$+ \text{Объем раствора равен } V = 1,5 \cdot 8,18 \cdot 10^{-3}/4,31 \cdot 10^{-2} = 0,3 \text{ л}$$

$$+ \text{Значит } n(\text{C}) = n(\text{CO}_2), \text{ то "а"} = 1,5/(12 \cdot 8,18 \cdot 10^{-3}) = 15,3 \text{ раст/мг на } 1 \text{ г C.}$$

+ 4) При расположении образца древесины вне счетчика не все частицы, испускаемые образцом, будут зарегистрированы счетчиком. Введение поправок снижает точность определения. При расположении образца

древесины как вне, так и внутри сечения будут зарегистрированы частицы, испускаемые и другими радиоактивными изотопами, содержащимися в древесине, например ^{40}K (природный изотоп), ^{14}C , ^{90}Sr и др. (продукты деления урана при атомных взрывах).

5. Предполагается, что скорость образования изотопа ^{14}C за последние несколько тысяч лет оставалась постоянной. В этом случае радиоактивность древесины, из которой был построен ковчег, в момент постройки была такой же, как и сегодня у живых деревьев. С момента потопа прошло $3242 + 1997 = 5239$ лет. Ковчег, вероятно, был построен в год потопа (хотя разница в несколько лет роли не играет). За это время радиоактивность уменьшится до значения:

$$a = a_0 e^{-\lambda t} = a_0 e^{-0.693/T_{1/2} \cdot t} = 15,3 \cdot e^{-0.693 \cdot 5239/5720} = 8,1 \text{ расст./мин на } 1 \text{ г C.}$$

(Для реакций первого порядка $\lambda \cdot T_{1/2} = \ln 2 = 0,693$).

6. Закон распада в дифференциальной форме: $dN/dt = -\lambda N$, тогда $N = Y/\lambda = T_{1/2} \cdot Y/0,693$.

В момент постройки в 1 г углерода содержалось:

$$n(^{14}\text{C}) = 5720 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 15,3 / 0,693 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,1 \cdot 10^{13} \text{ моль,}$$

$$n(^{12}\text{C}) = 1/12 = 8,3 \cdot 10^2 \text{ моль}$$

$$n(^{14}\text{C}) : n(^{12}\text{C}) = 1 : 7,6 \cdot 10^{11}$$

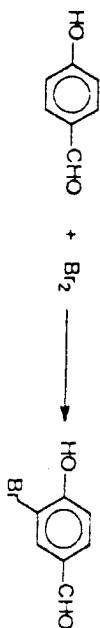
$$\text{На сегодняшний день } n(^{14}\text{C}) = 1,1 \cdot 10^{13} \cdot 8,1/15,3 = 5,8 \cdot 10^{14} \text{ моль,}$$

$$n(^{12}\text{C}) : n(^{14}\text{C}) = 1 : 1,4 \cdot 10^{12}$$

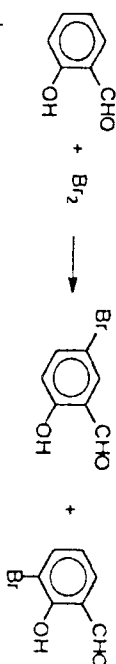
$$+ 7. \quad {}_6^{14}\text{C} = {}_7^{14}\text{N} + \beta^- + \bar{\nu}$$

Задача №6. (автор С.Е.Семетов).

1. В *o*- и *p*-гидроксибензальдегидах проявляется согласованная ориентация заместителей и из *p*-гидроксибензальдегида получится единственное монобромпроизводное:

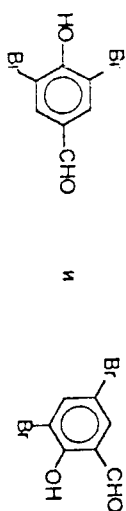


а из *o*-изомера — смесь двух продуктов бромирования:

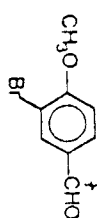


(рядовой 1,2,3-изомер получится в меньшем количестве из-за стерических препятствий).

При дальнейшем бромировании бромгидроксibenзальдегиды преимущественно дают продукты дибромирования 3,5-дibром-4-гидроксibenзальдегид и 3,5-дibром-2-гидроксibenзальдегид



2) Сравнение молекулярных формул продуктов бромирования *p*-метоксibenзальдегида $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ показывает, что при мольном соотношении 1:1 произошло монобромирование с образованием $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_2$

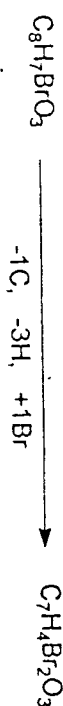


При мольном соотношении реагентов 1:2 добавился 1 атом кислорода, что соответствует бромированию и окислению:

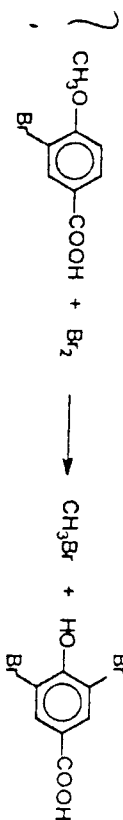


80%-ная уксусная кислота содержит 20% воды, молярное соотношение $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O} = 80/60 : 20/18 = 1,3:1$. В указанных условиях (увратный избыток брома, температура выше 100°C) при наличии легко окисляющейся альдегидной группы и дезактивирующего действия атома брома вторичное бромирование в ароматическом кольце протекает медленнее, чем окисление.

При мольном отношении реагентов 1:3 и длительном кипячении наблюдается следующее изменение состава вещества:

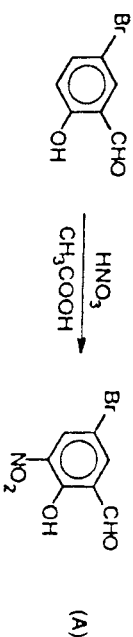


Эти изменения могут быть объяснены следующим образом. В результате бромирования бензольного кольца выделяется и накапливается в реакционной среде HBr , который расцепляет простую эфирную связь (аналогия с методом определения метоксигруппы в простых эфирах по Лейзелю) с образованием CH_3Br и фенола. Избыток брома ведет к вторичному бромированию:

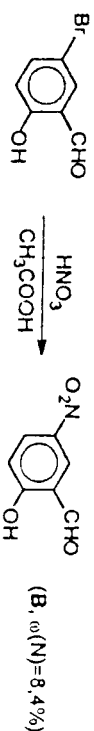


(последовательность этапов может быть и обратной).

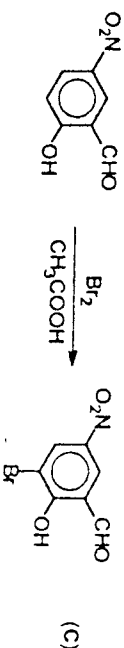
3) Соединения А и С изомерны и содержат $\omega(\text{N})=14/214=0.057$ или 5,7% N. Первое из них (А) может иметь строение 3-нитро-5-бромсалицилового альдегида



Если В содержит азот и бром, то минимальная молекулярная масса такого ароматического соединения должна быть $M_r > 7 \cdot 12 + 14 + 80 > 178$. Если В содержит один атом азота, то величина $M_r(\text{B})=14/0.084=167$. Такое вещество не может содержать бром. Его превращение при действии Br_2 в соединение С позволяет предположить, что при электрофильном нитровании произошло замещение не атома водорода, а атома брома, и образовался 5-нитросалициловый альдегид



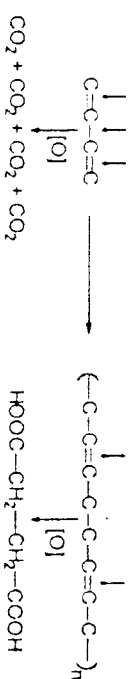
При бромировании соединения В дает 3-бром-5-нитросалициловый альдегид А, изомерный соединению А



Задача №7. (автор С.С.Чураков).

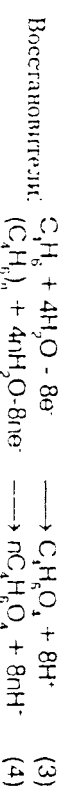
Окисление полимера II подкисленным раствором KMnO_4 при нагревании сопровождается разрывом кратных связей, и при наличии группировок $\text{CH}_2=$ или $=\text{CH}-\text{CH}=$ приводит к выделению CO_2 . Если кратные связи несут насащенный или ароматический радикал, продуктами окисления являются карбоновые кислоты.

Деструктивное окисление мономера А приводит к полному разрушению органического соединения. Это возможно в том случае, когда все атомы молекулы мономера ненасыщены и не несут насащенных или ароматических радикалов. В структуре полимера II также имеются кратные связи, разделенные насыщенными группировками (образование молекул X состава $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$, вероятно, дикарбоновых кислот). На основании этих данных мономеру А может быть приписана бутadiеновая структура, а полимеру II структура, аналогичная структуре каучуков (стрелками указаны места разрыва связей):

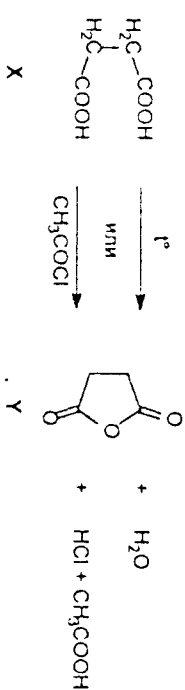


Если мономер А является бутadiеном, а II – бутadiеновым каучуком, то продуктами окисления А будут CO_2 ($M=44$) и H_2O , а окисление полимера II не будет сопровождаться выделением газа.

Окислители:



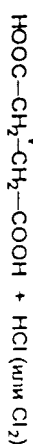
Структуру X (интарной кислоты) подтверждает легкость ее превращения в интарный алдигрид (Y)



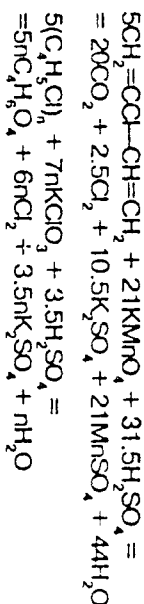
Однако окисление полимера II хлоратом калия сопровождается выделением газа, вопреки приведенным уравнениям (2) и (4), а газ, полученный окислением А, имеет молекулярную массу большую, чем $M(\text{CO}_2)$: $M=1.96(22.4293/273)=47$ г/моль. Следовательно, в составе II и А есть элемент, участвующий в окислении и образующий газ с $M=44$. Таким элементом может быть Cl. Окисление хлорбутadiенов и хлорбутadiеновых каучуков может сопровождаться выделением хлора по схеме:



Средняя молярная масса полученного газа, содержащего x моль Cl_2 ($M=71$) и y моль CO_2 ($M=44$) ($x + y = 1$): $M = 71x + 44(1-x) = 47$, откуда $x=1/9$ и $y=8/9$, а мономер А имеет формулу $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ и из двух возможных структур по схемам окисления отвечает строению 2-хлорбутадиена-1,3:

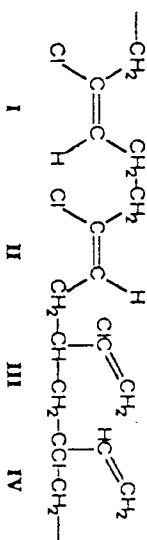


Окисление А и В происходило по молекулярным уравнениям:



2-хлорбутадиен-1,3 по аналогии его структуры с *изопреном* (2-метилбутадиеном-1,3) называют *хлоропреном*. Название хлоропреновых каучуков — *наириты* — происходит от названия Древней Армении — *Наири*.

При полимеризации 1,3-диенов образуются звенья полимерной цепи, содержащие молекулярные фрагменты как 1,4-присоединения (I, II) — *цис*- и *транс*-конфигурация), так и 1,2-присоединения (III, IV):



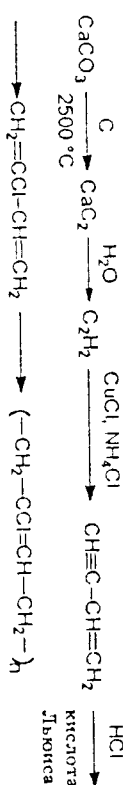
Фрагменты III и IV имеют хиральные центры — асимметрические атомы углерода, что может повести к появлению стереоизомерии.

Кроме того, возможно включение фрагментов не только типа «голова к хвосту» — А—В—А—В—, но и типа «голова к голове» — А—В—В—А—.

Из данных условий следует, что исследованный образец не содержит в полимерной цепи фрагментов типа III и IV, так как окисление полимера с фрагментами типа IV могло бы дать хлорсодержащие ди- или трикарбоновые кислоты.

Для справки: анализ структуры одного из образцов *наирита* показал, что реальный промышленный полимер содержит 80-90% звеньев 1,4-типа (I), 8-12% звеньев 1,4-*цис* (II) и 2-3% звеньев 1,2-присоединения (III и IV).

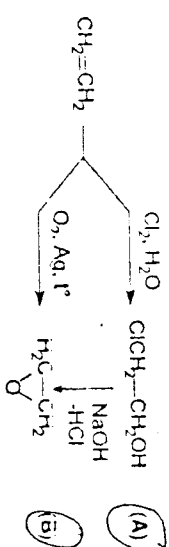
Наирит может быть получен из минерального сырья по схеме



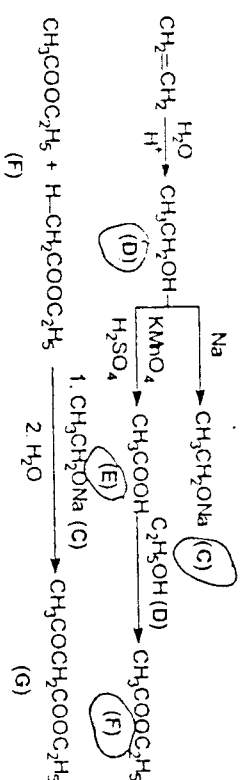
(Ацетилен может быть получен также из метана, основного компонента природного газа).

Задание №8. (автор М.Д. Решетова).

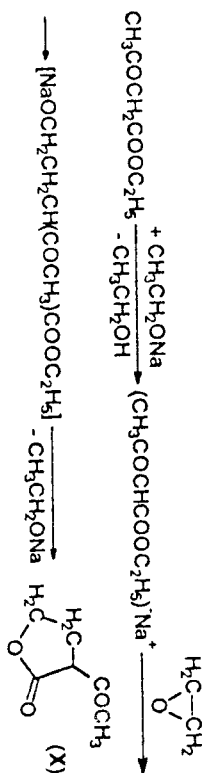
Этилен двумя путями превращается в окись этилена:



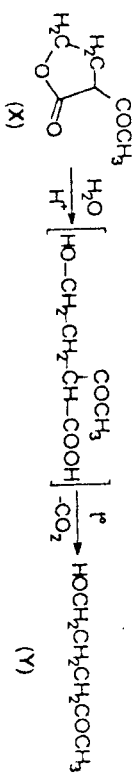
По второй цепочке синтезируется этилацетат, а его конденсацией искусственный эфир



Действием C_2H_5ONa (С) ацетоуксусный эфир превращается в натриевое производное, которое присоединяет этиленоксида В. Продукт реакции (алкоголят) внутримолекулярно конденсируется с образованием замещенного лактона X («лактон Кнудсенца»)

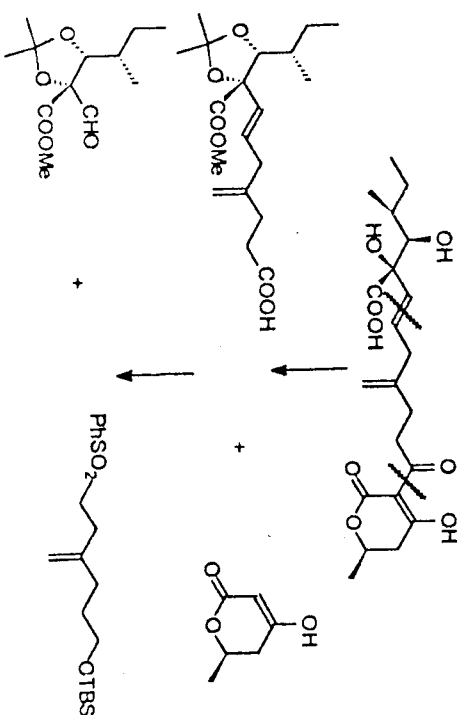


Гидролиз лактона X сопровождается раскрытием цикла и декарибоксилированием образующейся β-кетокислоты до соединения Y (γ-ацетилпропионовый спирт)

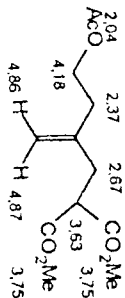


Задача №9 (автор Д.А.Бондарев).

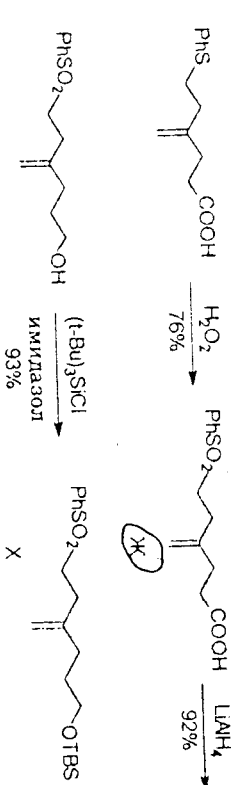
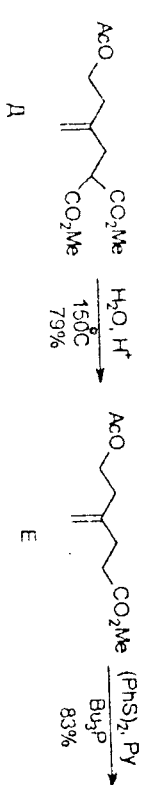
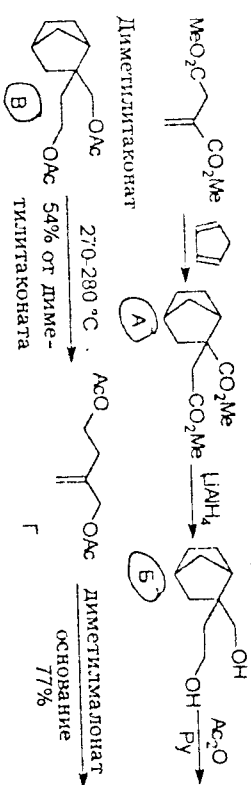
1. Фрагменты



2. Вещество Д

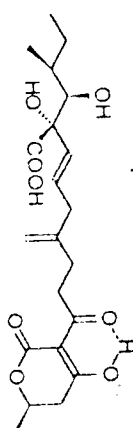


3. Синтез



4) Необходимость защиты (Дильдс-Альдер) возникает вследствие неспецифичности $LiAlH_4$ как восстановителя и возможности восстановления двойной связи, сопряженной с карбоксильной группой. 5. Циклофосфинное замещение магнати-анионом активированного в ацетильном положении АСО иона. 6. Замена ацетильной уходящей группы на более легко уходящую тозилную снижает селективность замещения, в результате возможно образование смеси моно- и диваменированных продуктов.

7. Преимущественное существование енольной формы - следствие сопряжения и образования внутримолекулярной водородной связи.

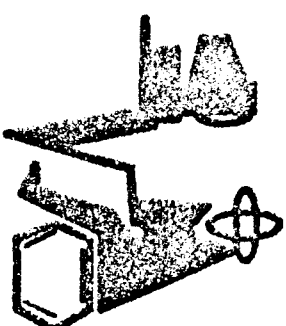


- 8. Слабое основание.
- 9. Суммарный выход 18%.

XXXII Международная Менделеевская

олимпиада школьников

Кыргызская Республика, 2-10 мая 1998 г



I теоретический тур

Задания

Москва
1998

І ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР

ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

Задача № 1

Киргизия занимает одно из первых мест в СНГ по запасам, добыче и переработке некоторого металла М. Обжит на воздухе одного из самых распространенных минералов А этого элемента дает оксид В, содержащий $\approx 79\%$ элемента Х. Восстановив его углем, получают металл М. Впрочем, если повысить температуру обжига минерала А на 200°C , то можно получить другой оксид С.

При взаимодействии галогенида щелочного металла D и такого же галогенида Х (соединение Е) получается вещество F, содержащее $47,8\%$ элемента Х.

1. Определите элемент Х и формулы соединений А — F. Напишите уравнения проведенных реакций.
2. Изобразите структуру аниона в соединении F.
3. Укажите области применения соединений элемента М.

Задача № 2

Срое кристаллическое вещество 1 при взаимодействии с концентрированной кислотой 2 образует окрашенный газ 3. При пропускании газа 3 через концентрированный раствор щелочи образуется две соли — 4 и 5. При добавлении концентрированного раствора соли 4 к раствору нитрата серебра сначала выпадает белый осадок 6, который при дальнейшем прибавлении раствора соли 4 растворяется. Соль 5 представляет собой натриевую соль кислоты 2 и при нагревании в присутствии катализатора разлагается с выделением кислорода и образованием соли 4.

Внесение некоторого количества вещества 1 в $10,0$ мл 10% -ного раствора иодиды натрия (плотность раствора принять равной 1 г/мл) приводит к образованию коричневого раствора, который обесцвечивается после обработки раствором сульфита натрия. Если после этого к полученному раствору прилить избыток раствора хлорида бария, то выпадает осадок, частично растворимый в соляной кислоте. Масса нес растворимого в кислоте осадка после прокаливания равна $1,2345$ г.

Вещества 2 и 5 являются продуктами промышленного многотоннажного производства.

1. Установите формулы веществ 1 — 6 и напишите уравнения всех проведенных реакций.
2. Почему концентрированная кислота 2 промазливает поверхность, на которой часто бывает окрашена?
3. Какая реакция происходит при нагревании соли 5 в отсутствие катализатора?

Задача № 3

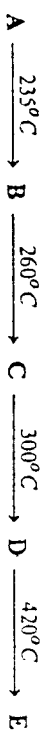
Если оранжевое твердое вещество А насыпать горкой и ее вершину быстро нагреть горющей магниевой лентой, то оно начинает самопроизвольно разлагаться, и этот процесс очень напоминает "извержение вулкана": образуется кривер, из которого вверх вырываются газовые струи, выносящие раскаленные частички темно-зеленого "пепла".

Если вещество А нагревать медленно, то оно последовательно превращается в кристаллические вещества В, С, D и E.

XXXII. Международная Менделеевская олимпиада школьников по химии 1998 г.

I теоретический тур

Условия задач



Кроме твердых продуктов на разных стадиях разложения выделяются и газообразные (при температуре разложения) вещества.

Медленное нагревание до 235°C навески А массой 15,13 г даст 12,06 г В и газообразные продукты, пропускание которых через колонку с твердым гидроксидом калия приводит к увеличению ее массы на 2,16 г. Если газ, выходящий из колонки, пропустить через избыток 20%-ного раствора серной кислоты, его объем уменьшится в два раза. При дальнейшем нагревании В до 260°C образуется 10,44 г вещества С, а пропускание газообразных продуктов разложения через колонку с твердой щелочью также приводит к увеличению ее массы, а объем оставшегося газа уменьшается наполовину при пропускании его через избыток 20%-го раствора серной кислоты. При нагревании полученного вещества С до 300°C образуется только 10,08 г вещества D и бесцветная при 20°C жидкость. По данным элементного анализа вещества С и D содержат соответственно 39,85% и 38,10% кислорода по массе.

1. Приведите формулу и название А, а также уравнение реакции, протекающей при "извержении вулкана".
2. Установите формулы веществ В - Е.
3. Напишите четыре суммарных уравнения превращений, протекающих на каждой из стадий последовательного разложения вещества А.
4. Выпишите суммарное уравнение термического разложения вещества А при его медленном нагревании до 420°C .

XXXII. Международная Менделеевская олимпиада школьников по химии 1998 г.

I теоретический тур

Условия задач

Задача № 4

В левинке юного химика обнаружены следующие записи:

1. Оптической изомерней обладают только органические вещества, состоящие из хиральных молекул.
2. Хиральными называются молекулы, содержащие один или несколько хиральных атомов углерода.
3. Атом углерода называется хиральным, если он связан с четырьмя разными атомами или группами атомов.
4. Если рассматривать только вещества, состоящие из наиболее распространенных изотопов химических элементов, то втор-бутанол имеет наименьшую молекулярную массу среди оптически активных веществ.
5. Индивидуальные вещества, содержащие хиральные атомы углерода, всегда обладают оптической активностью.
6. Оптической активностью называется способность вещества проворачивать плоскость поляризации света.

Прав ли юный химик в своих утверждениях? Приведите примеры, подтверждающие Вашу точку зрения.

Задача № 5

При нитровании ароматического углеводорода А получаются в соотношении 1:4:1:6:3 три изомерных соединения А1, А2, А3, содержащих 7,8% азота. Бромирование А на свету дает единственное органическое вещество, нагревание которого с щелочным водным раствором перманганата калия дает осадок и раствор. Если этот раствор упарить досуха и прокалить твердый остаток, образуется жидкость Б, при нитро-

1 теоретический тур

Условия задач

вании которой образуются также три изомера **Б1**, **Б2**, **Б3** в соотношении 3,9:1:8,1. Если жидкость **Б** подвергнуть бромированию на свету, затем окисленно раствором перманганата калия в кислой среде, и, наконец, прокислить полученный при упаривании фильтрата твердый остаток с избытком щелочи, то образуется жидкость **В**, нитрование которой при 30-40°C дает только одно азотсодержащее соединение **Г**.

1. Установите формулы строения **А**, **Б**, **В** и **Г**.
2. Напишите уравнения описанных процессов.
3. Вычислите минимальный расход перманганата, необходимого для полного превращения 1 моля **А** в **В**.

4. Объясните количественное соотношение изомеров при нитровании соединений **А** и **Б**.

Задача № 6

Бесцветное кристаллическое вещество **А**, являющееся нейтральной реакцией, легко реагирует с растворами как кислот, так и щелочей. При последовательном действии на **А** брома и гидроксида натрия образуется соединение **Б**, содержащее 42,10% углерода, 5,27% водорода, 24,56% азота и кислород. Вещество **Б** легко гидролизуется водой с образованием соединения **В**, которое при нагревании распадается с образованием двух газообразных продуктов **Г**, **Д** и паров воды. Под действием метанолата **Б** превращается в **Е** — производное угольной кислоты. Газ **Г** легко реагирует с галогеноводородами, образуя твердые вещества, растворимые в воде, а газ **Д** поглощается щелочами. При одновременном действии раствора нитрита натрия и соляной кислоты **Е** превращается в соединение **Ж** состава $C_3H_6N_2O_4$. Водный раствор двух молей гидроксида

1 теоретический тур

Условия задач

натрия разлагает 1 моль **Ж** с регенерацией метанола и промежуточным образованием соединения **З**, которое претерпевает изомеризацию и дегидратацию, выделяя желтый токсичный газ **И**, взрывающийся при комнатной температуре. Растворы газа **И** широко используются для алкилирования. С этим же веществом **И** дает гетероцикл **К** состава $C_3H_4N_2$.

Вещество **А** широко используется в промышленности для получения вещества **Б**, которое необходимо в производстве полимерных материалов, а также инсектофунгицидов, дефолантов и других веществ, используемых в сельском хозяйстве. Утечка этого вещества **Б** из резервуаров на химическом комбинате в Бхипали (Индия) несколько лет назад вызвала экологическую катастрофу с многочисленными жертвами.

1. Расшифруйте структурные формулы соединений **А** — **К** и напишите уравнения описанных превращений.
2. Предложите последовательность промежуточных реакций, протекающих при образовании **Б** из **А**.

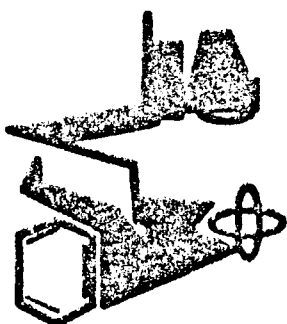
ЖЕЛАЕМ ВАМ УСПЕХА!

1998

XXXII Международная Менделеевская

олимпиада школьников

Кыргызская Республика, 2-10 мая 1998 г



I теоретический тур

Решения

Москва
1998

I теоретический тур

Решения

Задача №1. (автор А. Синицкий)

1. Эквивалент $X \text{ Э}_x = m_x \frac{\text{Э}_0}{m_0} = 0,79m \cdot \frac{8}{0,21} m = 30(\text{г/экв})$. $M = n\text{Э}$, где

n — валентность.

n	1	2	3	4	5	6	7	8
M	30	60	90	120	150	180	210	240

Металл встречается в природе и имеет оксид M_2O_n ; этому требованию могут удовлетворять CoO , NiO , Y_2O_3 , SnO_2 , Sb_2O_3 , WO_3 . Оксид получится при обжиге на воздухе минерала, а значит последний — сульфид. Наконец, учитывая возможность образования оксида другого состава при обжиге, приходим к единственному варианту:

$X - Sb$, $A - Sb_2S_3$ (антимонит), $B - Sb_2O_3$, $C - Sb_2O_3$ (Sb_2O_3 термически стабильно устойчив)

В результате редукции галогенидов D и E может получиться только смешанный (комплексный) галогенид $M_xSb_yNa_z$ (вещество F).

$$\omega_{Sb} = yM_{Sb}/(xM_{Cl} + yM_{Sb} + zM_{Na})$$

Можно перебирать все варианты M и Na; проще, однако, учесть, что при изучении подобных соединений чаще используются $NaI = F$, $M = K$, Rb , Cs (кадмевая подгруппа щелочных металлов), ограничиться рассмотрением только этих вариантов (в том случае, конечно, если удастся найти правдоподобный вариант).

$NaI = F$, $M = Cs$; $\omega_{Sb} = yM_{Sb}/(xM_{Cs} + yM_{Sb} + zM_{Na})$; $132,91x/y + 197/y = 121,7 \times (1/0,478 - 1) = 132,9$ или $x/y + z/7y = 1$, $y = z/7 + x$, $y = z/7 + x$. При $z = 7$ $y = x + 1$. При $x = 1$, $y = 2$, получаем $CsSb_2F_7$ со степенью окисления $Sb +3$, что вполне правдоподобно. При $x = 2$ получим $Cs_2Sb_3F_7$, при $x = 3 - Cs_3Sb_4F_7$, ... В этих случаях возникает несоответствие со степенями окисления сурьмы.

XXXII Международная Менделеевская олимпиада школьников по химии 1998 г.

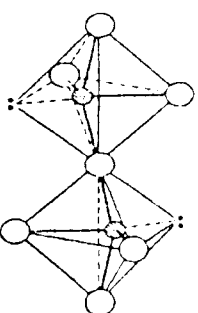
I теоретический тур

При рассмотрении вариантов $M = K$, $M = Rb$ разумного решения найти не удастся.

2. $T.O., D - CsF, E - SbF_3, F - CsSb_2F_7$. Анион $F - Sb_2F_7^-$ представляет собой две соединенные по вершине тригональные бипирамиды (с учетом неподеленных электронных пар на каждом атоме Sb^{3+}).

Без учета неподеленных электронных пар $Sb_2F_7^-$ — две тригональные пирамиды, образованные атомами фтора.

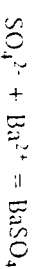
Объединенные по основанию (одним из фторид-ионов), с противоположно направленными вершинами. Координационное число $Sb^{3+} - 4$ (искаженная тригональная пирамида).



3. Сурьма используется для получения легкоплавких сплавов (на основе свинца, олова); сплавы Деварда, Розе, сплавы для типографского шрифта. Соединения сурьмы применяются для получения полупроводниковых материалов. Сульфид сурьмы входит в состав обмазки головок спичек.

Задача №2. (автор А.И. Семенов)

Из второго абзаца следует, что подвид натрия был окислен недостатком окислителя. Далее выделившийся под окислителем сульфид, а нерастворимый осадок в конце представляет собой сульфид бария

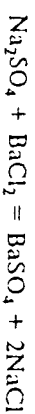
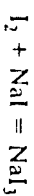
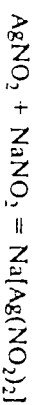
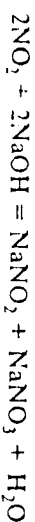


Однако, количество подв. нужно для образования такого количества сульфата бария, равно $1,2345/M_r(BaSO_4) = 5,29 \cdot 10^{-3}$, а в растворе находится количество подв.а, необходимое для выделения только $10^{-2}/100 \text{ г} \cdot 10 \text{ мл} / (2 \cdot M_r(NaI)) = 3,33 \cdot 10^{-3}$ моль. Из этого следует,

I теоретический тур

что вещество I - это сам иод. В таком случае, кислота может быть только азотной или хлорной, но последние не являются продуктом крупнотоннажного производства, и не окрашена. Азотная же действительно часто бывает окрашена из-за примеси растворенного оксида азота (IV).

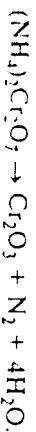
Итак, происходят следующие реакции:



При нагревании же без катализатора $NaNO_3$ разлагается с выделением смеси оксидов и пероксидов и выделением смеси кислорода и оксида азота (IV).

Задача № 3. (автор В.Н. Хвалюк)

1. Вещество А — $(NH_4)_2Cr_2O_7$ дихромат аммония (бихромат аммония). Процесс "извержения вулкана" можно приблизительно выразить уравнением:



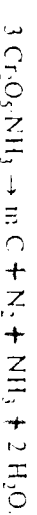
2. Для реакции $A \rightarrow B$ уменьшение массы навески (масса газообразных продуктов реакции) составило 15,13 - 12,06 = 3,07 (г) или 20,29%. Газообразными продуктами реакции разложения дихромата аммония могут быть: аммиак, азот (в результате окисления аммиака) и пары воды. Т.о. в колонке с $NaOH$ поглощаются пары воды ($\nu H_2O = 2,16 : 18 = 0,12$ моль). Половина объема оставшихся газов поглощается раствором серной кислоты, значит газы содержатся в соотношении 1:1 (объемном и мольном). Масса осушенного газа составляет 3,07 - 2,16 = 0,91 (г). Количество аммиака и азота равны 0,91 : (28 + 17) = 0,02 (моль). Соотношение $NH_3 : N_2 : H_2O = 1:1:6$ (моль), масса продуктов реакции с целочисленными коэффициентами равна 17 + 28 + 108 = 153 (г), масса исходного дихромата аммония составляет 153 : 0,2029 = 754 (г), количество — 754 : 252 = 2,99 (моль). Тогда уравнение разложения на первой стадии может быть записано:



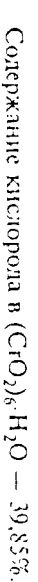
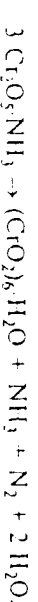
При преращении В $\rightarrow C$ уменьшение массы составляет 12,06 - 10,42 = 1,64 (г) или 13,60%. В составе газообразных продуктов аммиак и азот (соотношение 1:1) и вода. Т.к. в дальнейших превращениях не происходит выделения ни азота ни аммиака, то на этой стадии происходит полное удаление азотсодержащих продуктов:



откуда n будет кратно 3 (1 + 2 — индексы при азотсодержащих продуктах), тогда масса газообразных продуктов равна 3(201,0,1560) = 82, масса воды 82 - 17 - 28 = 37; k = 37,18 = 2,06.



Отсюда состав mC — $Cr_6O_{13}H_2$ или $(CrO_2)_6H_2O$, хотя нельзя однозначно сказать входит ли вода в состав продукта, или это гидроксогруппы.



При дальнейшем нагревании происходит уменьшение массы на 3,26%, что соответствует удалению 522,0,0326 = 17 (г), т.е. полной дегидратации.

I теоретический тур

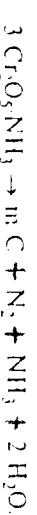
ношении 1:1 (объемном и мольном). Масса осушенного газа составляет 3,07 - 2,16 = 0,91 (г). Количество аммиака и азота равны 0,91 : (28 + 17) = 0,02 (моль). Соотношение $NH_3 : N_2 : H_2O = 1:1:6$ (моль), масса продуктов реакции с целочисленными коэффициентами равна 17 + 28 + 108 = 153 (г), масса исходного дихромата аммония составляет 153 : 0,2029 = 754 (г), количество — 754 : 252 = 2,99 (моль). Тогда уравнение разложения на первой стадии может быть записано:



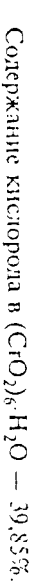
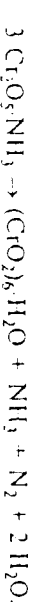
При преращении В $\rightarrow C$ уменьшение массы составляет 12,06 - 10,42 = 1,64 (г) или 13,60%. В составе газообразных продуктов аммиак и азот (соотношение 1:1) и вода. Т.к. в дальнейших превращениях не происходит выделения ни азота ни аммиака, то на этой стадии происходит полное удаление азотсодержащих продуктов:



откуда n будет кратно 3 (1 + 2 — индексы при азотсодержащих продуктах), тогда масса газообразных продуктов равна 3(201,0,1560) = 82, масса воды 82 - 17 - 28 = 37; k = 37,18 = 2,06.



Отсюда состав mC — $Cr_6O_{13}H_2$ или $(CrO_2)_6H_2O$, хотя нельзя однозначно сказать входит ли вода в состав продукта, или это гидроксогруппы.



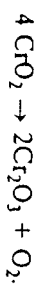
При дальнейшем нагревании происходит уменьшение массы на 3,26%, что соответствует удалению 522,0,0326 = 17 (г), т.е. полной дегидратации.

1 теоретический тур

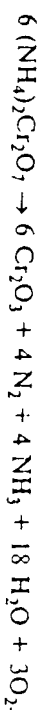


Содержание кислорода в CrO_2 составляет 38,10%.

Дальнейшее нагревание приводит к разложению CrO_2 .



Суммируя все стадии разложения, получаем:

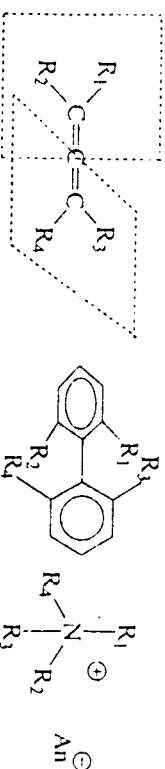


Эти данные были опубликованы в работе: В.Майссу, Д.Д.Арета, Р.С.Сартон "Thermal decomposition of ammonium dichromate", J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v.33, p.2857 - 2866.

Задача № 4. (автор В.В. Кисин)

1. Не прав. Оптической изомерией обладают и неорганические вещества, некоторые кристаллы и комплексные соединения. Причем неорганические оптически активные кристаллы не обязательно состоят из хиральных молекул.

2. Не прав. Хиральными называются молекулы, не имеющие ни центра, ни плоскости симметрии, для этого необязательно наличие хирального атома. Пример — хиральные аллены, замещенные бифенилы, т-комплексные переходных металлов, гелиены. Хиральным может быть не только углерод, но и азот в четвертичных солях аммония.



3. Прав.

4. Не прав. Если учитывать только достаточно устойчивые вещества, удается найти несколько трехчленных замещенных циклов и один аллен с меньшей, чем у втор-бутиламина, молекулярной массой.

1 теоретический тур

№	Структура	№	Структура
73		70	
72		68	
71		58	
		57	

5. Не прав. Ракемат, если его рассматривать как индивидуальное вещество, не обладает оптической активностью. Существуют также мезо-формы молекул с несколькими хиральными атомами углерода, но с плоскостью симметрии, такие формы не активны

6. Прав.

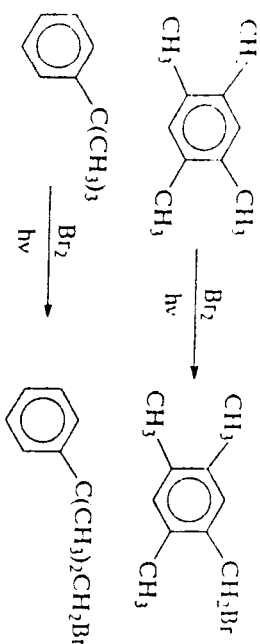
Задача № 5. (автор С.С. Чураков)

1. Если соединения А1-А3 являются мононитросоединениями RNO_2 , то их молярная масса $M = 14/0,078 = 179,5$, и молярная масса исходного углеводорода C_xH_y равна $M = 12x + y = 179,5 - 46 + 1 = 134,5$.

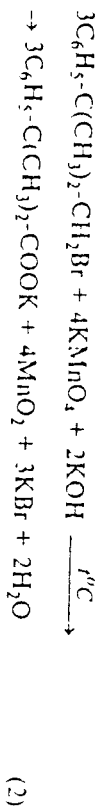
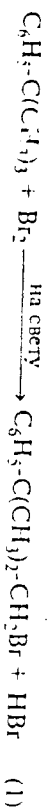
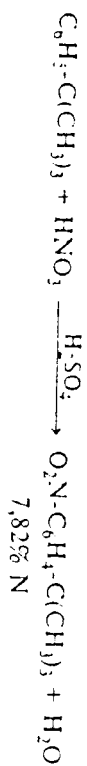
Выражение для M должно иметь целочисленное и четное значение, и тогда решение неопределенного уравнения $12x + y = 134$ даст $x =$

I теоретический тур

10. $y = 14$. Углеводород А имеет формулу $C_{10}H_{14}$ и принадлежит к ряду гомологов бензола C_nH_{2n-6} . Бромирование гомологов бензола на свету протекает в боковую цепь. Образование только одного бромпроизводного возможно при наличии в структуре гомолога радикалов CH_3 или $C(CH_3)_3$, поэтому для А возможны структуры 1,2,4,5-тетраметилбензола или третбутилбензола

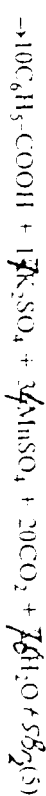
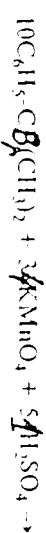
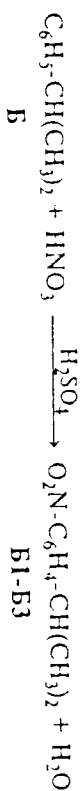
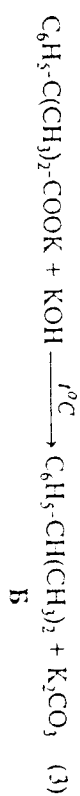


Окисление бромированного тетразамещенного бензола перманганатом калия в щелочной среде даст соль тетракарбоновой кислоты, а ее нагревание с избытком щелочи даст бензол, который не может быть бромирован по свободно-радикальному механизму и при нитровании даст одно мононитросоединение. Следовательно, А имеет строение трет-бутилбензола, который претерпевает следующие превращения:



(из-за отсутствия связей СН в бензильном положении дальнейшее окисление радикала в щелочной среде не происходит)

I теоретический тур



(окисление кумола через промежуточное образование третичного спирта, его дегидратацию с образованием гомолога стирала и его последующее окисление в кислой среде даст бензойную кислоту, а бромид-ионы окислятся до свободного брома),



По уравнениям реакции (1) — (6) на превращение (окисление) 1 моль исходного трет-бутилбензола и образующегося 1 моль кумола с образованием 1 моль бензола расходуется $4/3 + 3 \cdot 4/3 = 4 \cdot 7/3$ моль $KMnO_4$.

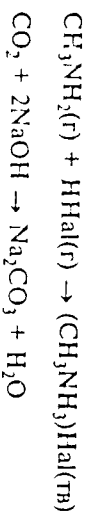
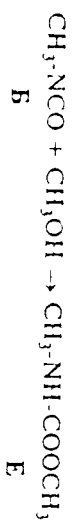
Нитрование алкилбензолов по правилам ориентации преимущественно дает о-п-изомеры. Однако, активные группы активируют бензольное ядро в целом и наряду с ожидаемым о-п-изомерами исста образуются и некоторое количество мета-изомера. Относительное количество о-изомера будет уменьшаться при наличии постороннего объемистого заместителя (трет-бутилбензола и даже изопропильного группы). Нитрование трет-бутилбензола дает по приведенным данным 1,4 части о-изомера и 6,3 части п-изомера (38,5%) на 1 часть м-изомера. При нитровании кумола было получено 3,9

Имеющемуся мур

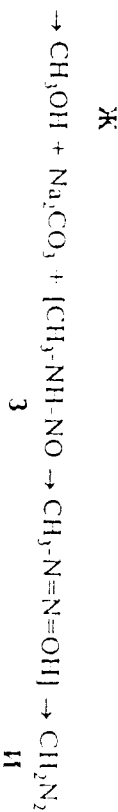
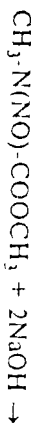
части о-изомера, 8,1 части п-изомера (92,3%) на 1 часть м-изомера, что вполне согласуется с правилами ориентации.

Задача № 6. (автор П.А. Гуревич)

1. По данным элементного анализа в соединении Б соотношение числа атомов $C:H:N:O = 42,10/12 : 5,27 : 24,56/14 : 28,07/16 = 2,3 : 1,1$ и его простейшая формула $C_2H_2N_2O$. Если она совпадает с молекулярной, то из возможных относительно стабильных изомерных структур ($H_2C=CH-NO$, $CH_3-CN \rightarrow O$, CH_3-OCN и CH_3-NCO) только последняя — структура метилизоцианата — отвечает превращению, описанному в условиях.

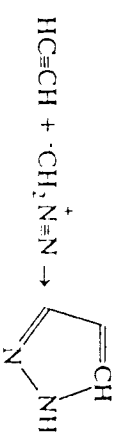
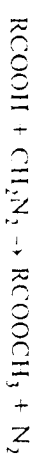


Метилловый эфир *N*-метилкарбаминной кислоты (E) действием азотистой кислоты превращается в *N*-нитрозосоединение, которое гидролизуетс я раствором щелочи. При этом промежуточно образуется неустойчивый *N*-нитрозоэтиламин (Ж), превращающийся в диазометан (П).

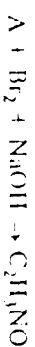


И теоретический тур

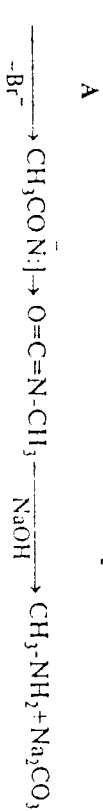
(Строение диазометана может быть описано только с использованием граничных структур $\text{CH}_2=\text{N}^+=\text{N}^- \longleftrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{N}\equiv\text{N}^+$). Диазометан легко превращается карбоновые и другие кислоты в их метиловые эфиры, а с азотистым реагирует по типу 1,3-биполярного присоединения, образуя пиразол (1,2-диазол) (K):



Спиресине А может быть установлено из схемы образования Б с учетом состава реагентов и продуктов реакции:



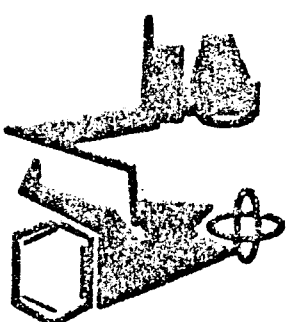
Из этой схемы следует, что молекула А содержит, вероятно, 2 атома углерода, 1 атом азота, возможно, водорода и имеет формулу $C_2N(H_2O)_2$. Из значительного числа азотсодержащих производных этана и других углеводородов, содержащих 2 атома углерода, основным кандидатом удовлетворяет ацетамид, CH_3CONH_2 , который при действии брома и щелочи подвергается перегруппировке (реакция Гофмана протекает через промежуточное образование изопанатов и используется для синтеза первичных аминнов):



XXXII Международная Менделеевская

олимпиада школьников

Кыргызская Республика, 2-10 мая 1998 г



II теоретический тур

Задания

II ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР

ЗАДАЧИ ПО ВЫБОРУ

Вниманию участников! Среди предложенных вам для решения 13 задач вы можете выбрать любые пять и решать их в произвольном порядке.

На титульном листе тетради укажите номера задач, которые вы решили.

Задача № 1

Простое вещество А реагирует с веществом Б при температуре 600°C в присутствии катализатора, (например, платины). При этом образуются вещества В и газ Г:



При взаимодействии А с Д получается также вещество В и газ Е:



Плотность газа Е по газу Г равна 15. При контакте с воздухом Е переходит в вещество Ж, относительная плотность паров которого по веществу Е равна 1,53. Вещество В хорошо растворимо в воде.

1. Расшифруйте формулы веществ А — Ж.
2. Приведите уравнения описанных реакций.
3. Как получают вещество А в промышленности (приведите уравнение реакции)?

4. Где используется реакция (1)?

Внимание! При расстановке коэффициентов в уравнениях реакций обязательно использовать метод электронного баланса.

XXXII. Международная Менделеевская олимпиада школьников по химии 1998 г.

II теоретический тур

Условия задач

Задача № 2

Подураченные напески двух простых веществ А и Б по отдельности сожгли в кислороде, а продукты сгорания полностью поглотили эквивалентными количествами раствора гидроксида натрия (условия стандартные), получив в одном случае раствор соли В, а в другом — раствор соли Г. В одном из этих растворов внесли исходное количество вещества А, а в другой — исходное количество вещества Б после чего их некоторое время нагревали на водяной бане. В ходе эксперимента газы не выделялись, а после его окончания в одном случае в растворе присутствовала только соль Д, а в другом — из новых веществ — только одна соль **К**. Е

Исследования показали, что Д и Е — изомеры. Массы обозначенных Д и Е, образованных в эксперименте были одинаковыми — по 1,3 г.

1. Предположи количественные выходы в каждом из экспериментов, определите формулы веществ А—Е.
2. Напишите уравнения всех описанных реакций.
3. Какое из веществ — А или Б — было взято в большем количестве (в молях)?
4. Изобразите структурные формулы Д и Е.

Задача № 3

Образцу соли неизвестного металла М массой 3,9242 г растворили в воде и в полученный раствор внесли 1,0000 г железной стружки. После длительного перемешивания в осадке оказалось только 0,4000 г металла М. Его отделили, а раствор подкислили серной кислотой до pH 1 и оттитровали 0,5000 М раствором дихромата калия. Образовав-

II теоретический тур

Условия задач

пийся после титрования раствор обработали избытком раствора карбоната натрия. Выпавший в результате осадок отфильтровали, просушили и прокалили в атмосфере азота до постоянной массы. Его масса составила 4,3259 г.

Физико-химические исследования показали, что металлы M в водных растворах могут существовать в степенях окисления не выше +3, а ~~вещество все соединения~~ появляются в высших степенях окисления.

1. Определите металлы M . Какие химические процессы происходили при выполнении описанных действий? Ответ проиллюстрируйте, где это возможно, уравнениями химических реакций.
2. Вычислите объем раствора дихромата калия, израсходованный на титрование.
3. Сколько металла M образовалось бы в перной реакции, если было бы взято:
 - а) 0,5 г железной стружки,
 - б) 5 г железной стружки?
4. Предложите способы перевода в раствор осадка, полученного после прокаливании.

Задача №4

"Драгоценным аквамаринном в серебряной оправе заснеженных хребтов" назвал П.П. Семенов-Тянь-Шанский озеро Иссык-Куль. В старые времена оно называлось Туз-Куль, или "солёное озеро", из-за высокой минерализации его воды. Средний химический состав воды в Иссык-Куле по данным В. Матвеева и О. Алексина следующий (в мг/л):

Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Br^-
114,0	294,0	?	?	240,0	2115,0	1570,0	14,9

II теоретический тур

Условия задач

Наиболее трудоскоко определение натрия и калия, поэтому обычно их содержание устанавливают по разности. Иссык-Кульская вода содержит также незначительные количества нитратов и фосфатов, преимущественно естественного происхождения. Величина pH озерной воды около 7,5.

Кислород, растворенный в воде, определяют классическим методом Винклера, основным на реакции между кислородом и сульфидом титроксидом марганца (II) в щелочной среде. Продукт окисления реагирует затем с ионами-нонами. На титрование мола, выделяющегося при анализе 100,0 мл озерной воды, расходуется 8,0 мл 0,02M раствора тиосульфата.

1. Определите концентрацию (мг/л) ионов натрия и калия и заполните пропуски в таблице. Известно, что масса содержащегося в озере натрия в 12 раз больше, чем масса калия.
2. Каково содержание (мг/л) растворенного в Иссык-Куле кислорода?
3. Оцените карбонатную и некарбонатную жесткость воды в Иссык-Куле (в ммоль эквивалентов ионов кальция и магния в 1 л воды).
4. Как вы думаете, в какое время года содержание нитратов и фосфатов в озере минимально, а когда — максимально, и почему?
5. Концентрация карбонат-ионов в воде мала и не поддается непосредственному определению. Постарайтесь установить эту величину.
6. Кремнистый ил на дне озера имеет примерный состав (мас. %):

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	$CaCO_3$	H_2O
67,49	11,58	3,65	1,82	1,88	2,15	1,52	6,20

Вычислите эмпирическую брутто-формулу озерного ила.

II теоретический тур

Условия задач

7. Кальций в озерной воде определяют осаждением в виде оксалата, который затем растворяют в соляной кислоте. Вычислите минимальную концентрацию раствора соляной кислоты, 1 литр которого способен растворить 0,01 моль оксалата кальция.

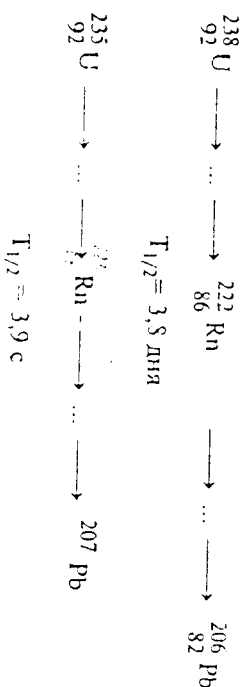
8. В одной из московских газет корреспондент, говоря о некотором курорте, находимся на широте Исык-Куля, пишет: "А как хорошо чувствовать после серниобромной ванны! В домашних условиях се тоже можно приготовить, просто напустите в воду серы (ароматизирует), брома (успокаивает) и йода (дезинфицирует)".

Укажите на неточности, допущенные в газете. Что бы вы сказали корреспонденту при встрече?

Для справок: значения K_1 и K_2 угольной кислоты равны, соответственно, $10^{-6.38}$ и $10^{-10.38}$, значения K_1 и K_2 шавельной кислоты равны $5,6 \cdot 10^{-2}$ и $5,9 \cdot 10^{-5}$, произведение растворимости CaC_2O_4 $2,6 \cdot 10^{-9}$.

Задача № 5

По данным академика Ласкорина, в илтивых отложениях на дне озера Иссык-Куль в некоторых местах содержание урана несколько повышено. Уран состоит из изотопов $^{238}_{92}\text{U}$ и $^{235}_{92}\text{U}$, которые являются родоначальниками радиоактивных рядов. Промежуточными продуктами в каждом ряду являются изотопы радона:



II теоретический тур

Условия задач

Здесь $T_{1/2}$ — период полураспада соответствующего изотопа. Изотопы радона выделяются из урансодержащего образца и мигрируют к поверхности воды.

При распаде изотопов радона излучаются альфа-частицы, пробег которых в воздухе не превышает нескольких сантиметров.

1. Предположите, чему равно массовое число изотопа радона, потухающегося в ради урана-235. Ответ поясните.
2. Какой изотоп какого элемента образуется при распаде каждого изотоп радона?
3. Какой из изотопов радона представляет наибольшую опасность? Почему? Средняя глубина озера около 280 м.
4. Укажите причины, по которым не рекомендуется длительное время находиться в местах выделения радона.
5. Рассчитайте радиоактивность на 1 л воздуха (н.у.) в Бк, если концентрация радона в воздухе над поверхностью воды достигла величины $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ Бк/л}$ по объему. Напомним, что 1 Бк = 1 распад/с. Переминомением воздуха можно пренебречь. Радиоактивный распад описывается кинетическим уравнением первого порядка.
6. Через какое время радиоактивность пробы воздуха, отобранной для анализа, уменьшится приблизительно в 30 раз?

Задача № 6

Для твердофазного синтеза MeFe_2O_4 можно использовать шихту из совместно осажденных карбонатом аммония соединений магния и железа

1. Напишите уравнения реакций гидролиза ионов и взаимодействия кислот NH_4^+ ($K_a = 5,8 \cdot 10^{-10}$) с основаними CO_3^{2-} и HCO_3^- в рас-

II теоретический тур

Условия задач

творе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (для угольной кислоты $K_{a1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$).

Рассчитайте константы равновесия этих реакций.

2. Учитывая только два основных равновесия, рассчитайте pH и концентрацию $[\text{CO}_3^{2-}]$ в 0,1M растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

3. Подтвердите или опровергните расчетом возможность выпадения следующих осадков из раствора с концентрациями $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{Fe}^{3+}]$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ по 0,1 моль/л:

а) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{PR}_1 = 6,3 \cdot 10^{-38}$)

б) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($\text{PR}_2 = 1,1 \cdot 10^{-10}$),

в) MgCO_3 ($\text{PR}_3 = 2,1 \cdot 10^{-5}$)

г) основного карбоната магния, содержащего 20,34% Mg и 34,32% H_2O , вычислив его PR_4 .

4. Укажите соединения магния, преимущественно выпадающие в осадок.

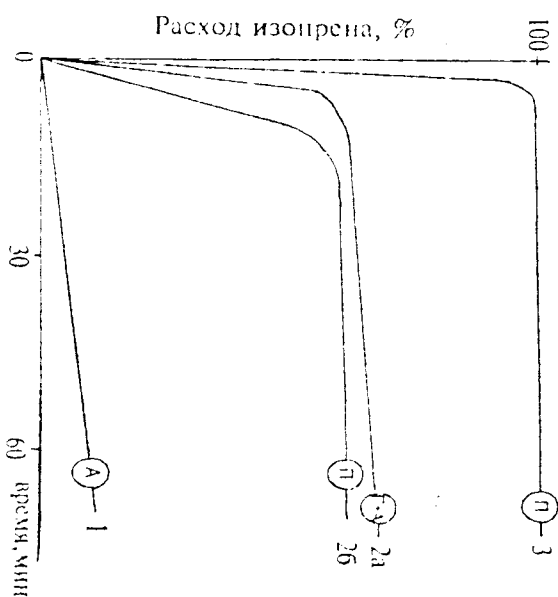
Вариант № 7

В 1886 г. русский морской офицер, инженер и химик Василий Золотинина сообщил, что при пропускании SO_2 через некоторые жирные олефины при комнатной температуре он наблюдал образование белого аморфного продукта П. Почти через полвека основатель современной полимерной химии Г. Штаудингер повторил эти опыты. Он раскрыл химическую природу продуктов П и показал, что при реакции SO_2 с тиенами, кроме П образуется и другой продукт А, имеющий в пределах точности анализа тот же состав, что и П. Для изопрена (2-метил-бутадиена-1,3) результаты анализа таковы: С — 45,5%, Н — 6,1%, S — 24,2%, O — 24,2%.

II теоретический тур

Условия задач

Кинетика образования П и А представлена на рисунке.



1 — изопрен после перетопки в вакууме не имел контакта с воздухом.

2 — изопрен после очистки 10 мин встряхивали с воздухом; реакция с SO_2

3 — изопрен долго стоял на воздухе — 30°C (АД).

В кружках обозначены продукты реакции через 1 час.

Из реакционной смеси А экстрагируется метанолом. При этом образуется вязкий раствор, а после упаривания — белые кристаллы. В современной литературе П считается нерастворимым, однако по данным Штаудингера в концентрированной H_2SO_4 П образует очень вязкий раствор.

Полный механизм образования П остается дискуссионным. Можете ли Вы помочь его раскрыть?

1. Напишите все возможные формулы строения П и А.

II теоретический тур

Условия задач

2. Представьте себя на месте Штаудингера. Могли бы Вы предположить, что П будет иметь постоянный состав независимо от условий эксперимента? Ответ аргументируйте.
3. Выскажите свои предположения, почему состав П практически постоянен (это — основной дискуссионный вопрос).
4. Почему П образуется только после контакта диена (или олефина) с воздухом (см. рисунок)? Выскажите свои предположения о химизме этого процесса (можно без уравнений реакций).
5. Т. Сато предположил, что А является промежуточным продуктом при образовании П. Вы с этим согласны? Ответ аргументируйте.
6. Выскажите свои предположения о характере растворимости П.

Задача № 8

В XV веке алхимик Альберт Великий писал:

"Чтобы получить философский камень или эликсир мудрости, возьми, сын мой, подфунта^{*} философской ртуть и нагревай ее, пока она не превратится в жидкий металл. Прокативай сильнее, и ты увидишь, как он станет сперва зеленым львом, а после — львом красным. Собери красного льва, разотри его в порфировой ступке и раствори в кистом виноградном спирте. Получишь прозрачную светлую жидкость, которая наливного стаще самого сладкого меда или сахара. Упаривай ее на песчаной бане, и жидкость превратится в белую камель, которую можно резать ножом. Эта камель обдаёт частью добродетелей философского камня, ибо способствует заживлению ран и облегчает боль от них. Помести ее в реторту, обмазанную глиной, и медленно дистиллируй. Сперва ты увидишь бесцветную флегму без вкуса и запаха, затем

II теоретический тур

Условия задач

горючую воду, и наконец, капли человеческой крови. Прокативай реторту на сильном огне, и киммерийские тени покроют ее стены своим черным покрывалом, а внутри ее найдешь истинного дракона. Прикоснись к нему раскаленным углем, и наблюдая, как дракон яростно пожирет свой хвост. Когда дракон остынет, вынь его из реторты, и ты увидишь, что пожран свой хвост он превратился в чистейшего зеленого льва, приобреи его замечательный лимонно-желтый цвет."

В данном трактате описаны вполне реальные химические превращения. Уже в XIX веке французскому химику Ж.-Б. Прусу удалось расшифровать цепочку реакций, описанную Альбертом Великим. Попробуйтесь повторить ход рассуждений Ж.-Б. Пруса и ответить на следующие вопросы.

1. К какому классу неорганических соединений относится зеленый и красный львы?
2. Что представляет собой кислый виноградный спирт?
3. Какой металл Альберт Великий называет философской ртутью?
4. Напишите реакцию взаимодействия красного льва с кислым виноградным спиртом.
5. Если бы А. Великий был немного наблюдательнее, он бы обнаружил, что при слабом нагревании раствора красного льва в кистом виноградном спирте (перед упариванием), происходит выделение газа без цвета и запаха. Если бы он к тому же обладал соответствующими измерительными приборами, он обнаружил бы, что объем выделявшегося газа равен 4,06 л при н.у., а его плотность по водороду равна 16. Напишите уравнение реакции.

* 1 фунт = 450 г

II теоретический тур

Условия задач

6. Какое соединение названо белой камедью, которую можно резать ножом? Каково ее физическое действие? Можно ли ее использовать в медленных процессах?
7. Определите, какие вещества Альберт Великий называет бесцветной фиетмой и горючей водой? Напишите уравнения реакций, согласно которым образуются эти соединения.
8. Какое соединение названо истинным драконом? Напишите уравнение реакции его получения. Что такое кхимерийские тени?
9. В чем состоит процесс пожирания хвоста?

Задача № 9

Меченное изотопом ^{13}C органическое вещество А с молекулярной массой около 100 устойчиво к гидролизу в кислой среде. Действие избытком раствора гидроксида бария на А приводит к образованию двух продуктов — жидкости В и соли кислоты В. причем метка распределяется поровну между обоими веществами. При обработке В иодом в щелочной среде образуется соль кислоты В, которая содержит всю метку, переходящую из В, и еще одно малорастворимое в воде вещество. При сухой перегонке бариевой соли В отгоняется жидкость Б. Постепенное прибавление иода к продукту взаимодействия А с натрием приводит к образованию соединения Г с молекулярной массой около 200. При действии щелочи на Г образуется соль кислоты В, содержащая половину метки, переходящей из А, и органическое соединение Д.

1. Установите структурную формулу соединения А и укажите в ней положение метки.
2. Напишите схемы проведенных реакций (с указанием положения меченых атомов).

II теоретический тур

Условия задач

3. Предложите схему синтеза А, используя в качестве источника метки меченый цианид натрия Na^{13}CN .

Задача № 10

Оптически активное монохлорпропановое Х углеводорода А при действии сильного основания в смеси эфира с гексаном приводит преимущественно к образованию оптически активного углеводорода В. Этот углеводород В при окислении подкисленным раствором перманганата калия образует единственную кислоту У, на титрование 0,147 г которой расходуется около 16 мл 0,125М раствора гидроксида калия. Нагревание кислоты У с анестезином дает вещество Z, содержащее 37,5% кислорода по массе. Присоединение хлороводорода к углеводороду В дает четыре оптически активных вещества.

1. Установите молекулярную и предложите возможные структурные формулы кислоты У.
2. Предложите возможные структурные формулы углеводорода В.
3. Изобразите пространственное строение соединения А и дайте его полное название по систематической номенклатуре.
4. Напишите схемы проведенных превращений.
5. Объясните механизм превращения Х в В.

Задача № 11

Производные фурана входят в состав природных соединений, в том числе алкалоидов, интенсивно исследуемых учеными-химиками Среднеазиатского региона.

Оксепропановые ряда фурана, в частности, замещенные 2,3-дипиروفуран-2,3-дионы, обладают высокой реакционной способностью.

II теоретический тур

Условия задач

- В результате изучения нуклеофильных превращений фурандионов было найдено, что при взаимодействии 5-фенил-2,3-дигидрофуран-2,3-диола (А) с этанолом образуется этиловый эфир бензоглипривиноградной (2,4-диоксо-4-фенилбутановой) кислоты (В). Эфир В реагирует с о-фенилендиаминном в нейтральной среде с образованием бесцветного соединения Г, а в кислой среде — с образованием ярко-желтого соединения Д с о-фенилендиаминном и при кипячении в присутствии фурандиона А с о-фенилендиаминном и при кипячении соединения В в водном растворе кислот. По данным масс-спектров, молекулярная масса соединения В равна 292, а соединения Г — 264. В спектре ПМР соединения В имеются группы сигналов ароматических протонов, сигналы протонов этильной группы и группы CH_2 . В спектре ПМР соединения Г имеются группы сигналов ароматических протонов, сигнал протона при этиленовом атоме углерода и сигналы протонов двух групп NH .
1. Напишите структурные формулы соединений А — Г.
 2. Напишите уравнения описанных превращений.
 3. Поясните, по каким возможным причинам соединение Г ярко окрашено, а соединение В — бесцветно.
 4. Какие возможны изомерные формы для соединения Г, и в какой из них, вероятнее всего, оно существует и почему?

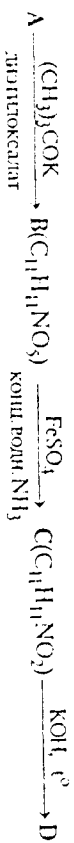
Задача № 12

В колхоз N-ской области российского нечерноземья поступил зарубежный препарат X для повышения урожайности. Эффект применения препарата был ошеломляющим — урожай было собрано на порядок больше обычного. На следующий год, решив перевыполнить план, колхозники увеличили количество препарата на единицу посевной

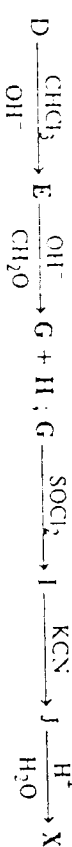
II теоретический тур

Условия задач

пшеницы. Эффект снопа не заставил себя ждать: растения не "жтели" расти и развиваться нормально, и урожай был почти полностью потерян. На расследование обстоятельств этого дела из центра был приставлен секретный агент — в пронюхавших событиях не исключалась диверсия зарубежных спецслужб. Однако, в ходе расследования выяснилось, что никакой диверсии не было — при контрольных испытаниях препарата согласно инструкции по его применению всегда получался положительный результат. Тем не менее, соответствующие организации дали запрос разведывательным службам уточнить состав препарата и особенность его производства на зарубежной фирме. Разведслужбой сообщено, что состав препарата засекречен, но исходным соединением синтеза действующего начала препарата X является желтоватая жидкость А с запахом горького миндаля, а его производство протекает по приведенной ниже схеме:



Вещество D представляет собой бесцветные кристаллы с неприятным запахом, обладает очень слабыми кислотными свойствами и является ключевым соединением в производстве многочисленных биотогенно-активных соединений. Дальнейшее производство действующего начала препарата X осуществлялось по схеме:



Разшифровка приведенных выше схем сотрудниками п/н-007 позволила наработать вещество X в количествах, достаточных для проведения соответствующих агрохимических испытаний. Основные выводы из полученных результатов: следует строго придерживаться инструкции по применению!

II теоретический тур

Условия задач

1. Установите структуру соединения X и расшифруйте схему его получения из A, заменив буквы A — X структурными формулами.
2. Предложите еще один способ синтеза любого соединения со структурным фрагментом молекулы D или другой способ получения соединения D.
3. Какие еще биологически активные препараты можно получить на базе соединения D? Приведите структурные формулы и названия двух-трех соединений, обладающих биологической активностью и содержащих структурные фрагменты молекулы D.

Задача № 13

При постепенном добавлении триэтиламина к раствору HCN и C_2N_2 в дихлорметане при $-40^\circ C$ выпадает осадок вещества A. При действии на A различных восстановителей, например, H_2 в присутствии Pd/C получается соединение B.

Плотный гидроксид A в кислом растворе приводит к образованию шавелевой кислоты. тогда как обработка строго эквивалентным количеством моногидрата п-толуолсульфокислоты ведет к образованию соединения C состава $C_8N_2O_2$.

Взаимодействие веществ B и C в присутствии п-толуолсульфокислоты приводит к образующемуся соединению D состава C_8N_6 , которое может быть также получено взаимодействием веществ A и B в присутствии трифторуксусной кислоты.

Реакция B с хлоридом SiCN приводит к органическому веществу E, которое при действии $NaNO_2/HCl$ превращается в соединение F, содержащее 41,7% углерода и 58,3% азота.

II теоретический тур

Условия задач

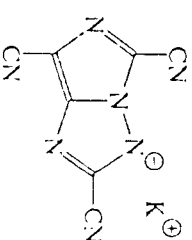
Кипячение F с бензолом приводит к выделению бесцветного газа, а из образующегося прозрачного раствора можно выделить соединение G, которое получается также и при конденсации вещества B с бензальдегидом и последующем окислении продукта реакции H дихлордипиценобензохиноном (DDQ).

Основным продуктом реакции F с нодбензолом является вещество I, обладающее высоким дипольным моментом (порядка 7 D), которое при нагревании изомеризуется в соединение J — вещество со значительно меньшим дипольным моментом.

1. Изобразите структурные формулы веществ A—J и напишите схемы проведенных реакций.

2. Как можно химическими формулами описать строение частицы, которая промежуточно образуется при взаимодействии вещества F с бензолом и нодбензолом, учитывая тот факт, что она способна вступать по C—N связям алканов?

3. Взаимодействие дипицана с цианидом калия, в отличие от реакции с синильной кислотой, приводит к солеобразному соединению состава C_7N_7K , имеющего структуру



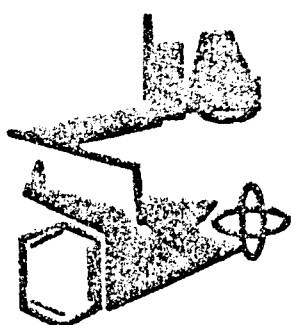
Предложите схему возможного механизма его образования.

СПАСИБО ВАМ ЗА РАБОТУ НАД ДАННЫМИ ЗАДАЧАМИ

XXXII Международная Менделеевская

Олимпиада школьников

Кыргызская Республика, 2-10 мая 1998 г

*II теоретический тур*
*Решения*Москва
1998

II теоретический тур

Решения задач

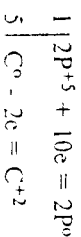
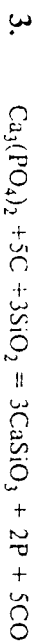
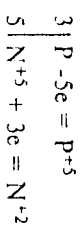
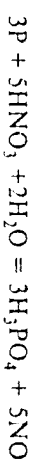
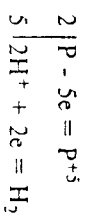
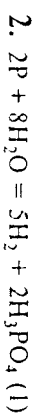
II ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР. РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача № 1. (автор Ю.Н. Сычев)

1. Поскольку при взаимодействии вещества А как по реакции (1), так и по реакции (2) образуется одно и то же вещество В, то можно предположить, что В — производное А. Соотношение $[B] : [Г] = 2,5$ и $[B] : [E] = 3,5$ позволяет предположить, что А окисляется от степени окисления 0 до +5 (восстановление до -5 трудно себе представить). По-видимому, вещество А надо искать в V группе.

Предположим, что вещество Г — водород. Тогда, $M(E) = 30$ г/моль. Это может быть NO, образование которого связано с восстановлением N^{+5} (азотная кислота) до N^{+2} с передачей трех электронов. Отсюда: вещество Ж — NO_2 ; $M(Ж) = 30,1, 53 \approx 46$ г/моль. Так как простое вещество А находится в пятой группе, то это скорее всего фосфор. Тогда В — фосфорная кислота, А — фосфор. Если вместо водорода взять любой другой легкий газ (CH_4 — $M=16$ г/моль; NH_3 — $M=17$ г/моль; CO — $M=28$ г/моль), то для веществ Е и Ж получаются неправдоподобно высокие молекулярные массы.

Итак:	А	В	Г	Е	Ж	Отсюда В
	P	H_3PO_4	H_2	NO	NO_2	H_2O



4. Процесс окисления фосфора (реакция 1) используется в промышленности (наряду с другими способами) для получения очень чистой фосфорной кислоты и ценного побочного продукта — водорода.

Задача № 2. (автор М. Жигалко)

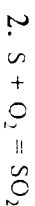
1. Продукты сгорания А и Б различаются — значит, А и Б — не аллотропные формы одного элемента.

Примем, что из продукта сгорания А образовалась соль В, а из продукта сгорания Б — соль Г. Тогда в раствор В вносили Б, а в раствор Г — А, так как продукты этих реакций являются изомерами (то есть имеют одинаковый качественный состав).

После растворения продуктов сгорания простых веществ в растворе гидроксида натрия может образоваться соль только состава Na_nXO_m . То есть В и Г имеют состав Na_nAO_l и Na_nBO_m соответственно, из чего немедленно следует молярное соотношение атомов А и Б в со-
лах Д и Е, равное 1:1.

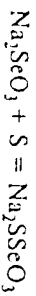
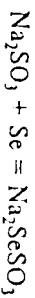
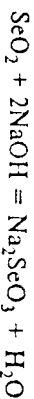
Известно, что продукт сгорания А образует со щелочью только одну соль. Это позволяет сузить круг возможных простых веществ до следующих: В, С, Si, Р, S, Ge, As, Se, Sb, Te. Из 0,5 г А образуется 1,3 г Na_nABO_l , причем к и l однозначно заданы природой А. Перебирая возможные варианты А ищем атомную массу Б. Получаем, что существуют единственное решение $A=Se, B=S$.

Заметим, что мы заранее предположили, что А полностью перешло в Д, то есть А было в недостатке ($A(A) > A(B)$). Если бы мы предположили обратное, то ответ был бы $A=S, B=Se$.



II теоретический тур

Решения задач



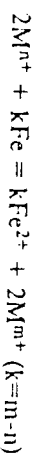
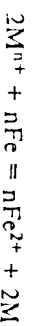
3. Как следует из замечания в конце решения к п.1, это зависит от нашего выбора, и из условий однозначно не определяется.

4. Это ионные соединения, структурные формулы анионов:



Задача №3. (автор А.П. Семенова)

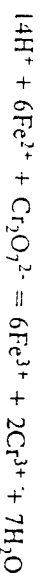
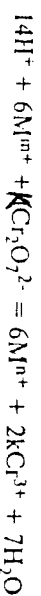
Предположение, что металл М полностью был вытеснен железом приводит к решению $d(\text{M}) = 11,2n$ (n — степень окисления металла М в соли). Подходящих металлов с такими атомными массами нет, что означает, что часть металла М осталась в растворе. Однако железа в осадке не было — следовательно, произошло частичное восстановление М до металла, и частичное — до более низкой степени окисления:



В первой реакции образовалось $0,4000/M$ моль металла М, на что ушло $n(\text{Fe})=0,2000n/M$ моль железа. Всего же в растворе $n(\text{Fe})=1/55,85=1,7905 \cdot 10^{-2}$ моль железа, то есть количество ионов M^{m+} равно

$$n(\text{M})=2(1,7904 \cdot 10^{-2}-0,2000n/M \cdot 1)/k.$$

Далее шли процессы окисления ионов Fe^{2+} и M^{m+} :



В первой участвовало $n(\text{M})$ моль M^{m+} и образовалось, таким образом, $n(\text{Cr})=k \cdot n(\text{M})/3$ моль ионов Cr^{3+} . Во второй участвовало $n(\text{Fe})$

II теоретический тур

Решения задач

моль ионов Fe^{2+} и образовалось $n(\text{Cr})=n(\text{Fe})/3$ моль ионов Cr^{3+} . В сумме в конце в растворе было

$$n(\text{Cr})=n(\text{Cr})+n(\text{Cr})=(k \cdot n(\text{M})+n(\text{Fe}))/3=(1,1937 \cdot 10^{-2}-0,1333n \cdot M^{-1})+5,9683 \cdot 10^{-3}$$

Таким образом, можно определить составляющие:

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3)/2 = 1,4297 \text{ (г)}$$

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_3) = n(\text{Cr}) \cdot M(\text{Cr}_2\text{O}_3)/2 = 1,359 - 10,12n \cdot M^{-1} \text{ (г)}$$

$$n(\text{MO}_{n/2}) = n(\text{M}) \cdot M(\text{MO}_{n/2}) = (M+8n)(3,58102 \cdot 10^{-2} - 0,4000n \cdot M^{-1})/k \text{ (г)}$$

Сумма этих масс равна $4,3175$. Складывая и группируя члены, получаем квадратное уравнение на M :

$$3,58102 \cdot 10^{-2} \cdot M^2 - (0,1135n + 1,5288k) \cdot M - (10,12kn + 3,2n^2) = 0$$

Из условия следует, что $n < 4$, то есть $0 < k < 3$, то есть имеем 3 пары возможных вариантов, для которых решаем это квадратное уравнение:

$$n=2, k=1 \Rightarrow M = 63,55 \text{ (Cu)}$$

$$n=3, k=1 \Rightarrow M = 74,41 \text{ (-)}$$

$$n=3, k=2 \Rightarrow M = 116,37 \text{ (-)}$$

Отсюда определяем $n(\text{Cr}) = 1,371 \cdot 10^{-2}$ моль, то есть на титрование пошло

$$V = 1,371 \cdot 10^{-2} / (20,5) = 1,371 \cdot 10^{-2} \text{ литра, или } 13,71 \text{ мл.}$$

Если бы было взято $0,5$ г железа, осадок бы не выпал вообще — железо в этом случае в большом недостатке. Если бы железа было 5 г, оно находилось бы в явном избытке, и выпала бы вся медь, то есть

$$n(\text{Cu})=63,55 \cdot n(\text{Cu})=1,4757 \text{ (г)}.$$

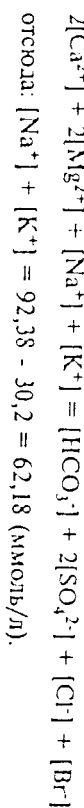
Осадок полученный после прокаливания, содержит Cr_2O_3 , устойчивый к кислотной обработке, то есть для перевода его в раствор требуется сначала обработка кислотой (для перевода в раствор оксидов железа и меди), а потом — сплавление со щелочью в присутствии окислителя (для перевода в раствор оксида хрома в виде бихромата).

II теоретический тур

Решения задач

Задача №4 (автор Ю.Н. Медведев)

1. Найдем концентрации всех ионов в ммоль/л и составим баланс по зарядам:

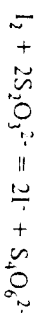
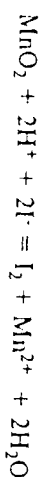


По условию в 1 л воды $v(\text{K}) + v(\text{Na}) = 62,18$ ммоль или

$$62,18 = m(\text{K})/39 + m(\text{Na})/23 = m(\text{K})/39 + 12m(\text{K})/23,$$

$$\text{откуда } m(\text{K}) = 113,6 \text{ мг/л, } m(\text{Na}) = 1363 \text{ мг/л}.$$

2. $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



$$v(\text{O}_2) = 1/4 v(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1/4 \cdot 0,02 \cdot 0,008 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

Недостатки метода:

— наличие окислителей, реагирующих с $\text{Mn}(\text{II})$ в щелочной среде или с I^- в кислой среде (Cl_2 , NO_2 , H_2O_2 ,...)

— наличие восстановителей, реагирующих с кислородом или $\text{Mn}(\text{IV})$ в щелочном растворе (SO_3^{2-} , Fe^{2+} , органика),

— невозможность точного учета кислорода в растворах реагентов.

3. Карбонатная жесткость отвечает той доле ионов Ca и Mg , которая связана с гидрокарбонат-ионами и может быть устранена кипячением. Карбонатная жесткость равна молярной концентрации эквивалента карбонат-ионов: $[\text{HCO}_3^-] = 240/61 = 3,93$ ммоль-экв/л. С учетом концентраций ионов Ca^{2+} ($114/40 = 2,85$ ммоль/л) и Mg^{2+} ($294/24 = 12,25$ ммоль/л), некарбонатная жесткость составит $2,85 \cdot 2 + 12,25 \cdot 2 \cdot 3,93 = 26,27$ ммоль экв/л.

4. Минимальное содержание в летний период (потребление этих ионов водной растительностью, ассимиляция, фотосинтез). Макси-

II теоретический тур

Решения задач

мальное содержание — зимой (фиксация ионов приостанавливается и начинается процесс перехода азота и фосфора из органических веществ в минеральное состояние).

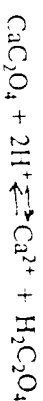
5. $[\text{H}^+] = 10^{-7,5}$, $K_2 = [\text{H}^-][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = 10^{-10,30}$.

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 3,93 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-10,38} / 10^{-7,5} = 5,18 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

6. SiO_2	$:\text{Al}_2\text{O}_3$	$:\text{Fe}_2\text{O}_3$	$:\text{MgO}$	$:\text{Na}_2\text{O}$	$:\text{K}_2\text{O}$	$:\text{CaCO}_3$	$:\text{H}_2\text{O}$	=
1,125	:0,113	:0,023	:0,045	:0,03	:0,023	:0,015	:0,344	=
75	:7,5	:1,5	:3	:2	:1,5	:1	:23	=
150	:15	:3	:6	:4	:3	:2	:46	=
$150\text{SiO}_2 \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MgO} \cdot 4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{CaCO}_3 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$								

$\text{K}_6\text{Na}_8\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Fe}_6\text{Al}_{30}\text{Si}_{150}\text{C}_2\text{H}_{92}\text{O}_{49}$ (можно убедиться, что в этом случае выполняется баланс по степеням окисления).

7. а) упрощенный способ:



$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{\text{пр}}{K_1 K_2} = 7,9 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \text{ М (по условию), } [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,01 \text{ М (по уравнению),}$$

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} - 0,02, \text{ тогда } 0,01 \cdot 0,01 / (C - 0,02)^2 = 7,9 \cdot 10^{-4}$$

$$7,9 \cdot 10^{-4} \cdot 0,316 \cdot C - 0,997 = 0, \text{ откуда } C_{\text{HCl}} = 0,38 \text{ М}$$

б) точный расчет:

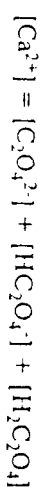
$$\text{пр} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,6 \cdot 10^{-9}, [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \text{пр} / [\text{Ca}^{2+}] = 2,6 \cdot 10^{-7}$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 5,6 \cdot 10^{-2}, K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 5,9 \cdot 10^{-5}$$

$$C(\text{HCl}) = [\text{H}^+] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

II теоретический тур

Решения задач



Выразим $[\text{H}^+]$ из K_1 и K_2 , приравняем их и найдем $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$:

$$5,6 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] / [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 5,9 \cdot 10^{-5} \cdot [\text{HC}_2\text{O}_4^-] / 2,6 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{откуда } [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 4052 [\text{HC}_2\text{O}_4^-]^2,$$

$$\text{тогда } [\text{Ca}^{2+}] = 0,01 = 2,6 \cdot 10^{-7} + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 4052 [\text{HC}_2\text{O}_4^-]^2 \text{ и}$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 1,45 \cdot 10^{-3}.$$

$$\text{Следовательно, } [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 8,53 \cdot 10^{-3}.$$

Найдем теперь величину $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 8,53 \cdot 10^{-3} / 1,45 \cdot 10^{-3} = 0,33$$

$$c(\text{HCl}) = 0,33 + 1,45 \cdot 10^{-3} + 2,8,53 \cdot 10^{-3} = 0,35 \text{ (M)}$$

8. Сера нерастворима в воде и поэтому не может ее ароматизировать (речь, вероятно, идет о сероводороде). Элемента йод не существует — есть элемент иод. Успокаивает не бром, а бромид калия или натрия. В броме пусть купается и сам корреспондент.

Задача № 5. (автор Ю. Н. Сычев)

1. При распаде ^{238}U до ^{222}Rn массовое число уменьшается на 16 единиц (испускается 4 α и 2 β частицы). Если предположить, что ^{235}U распадается по аналогичной схеме, массовое число радона в ряду ^{235}U должно быть равно 219.
2. $^{222}_{86}\text{Rn} \rightarrow ^4_2\alpha + ^{218}_{84}\text{Po}$; $^{219}_{86}\text{Rn} \rightarrow ^4_2\alpha + ^{215}_{84}\text{Po}$
3. ^{222}Rn , ^{219}Rn полностью распадается примерно через 40 секунд после выделения из уранового образца и вряд ли достигнет поверхности воды.
4. Изотопы радона представляют опасность при попадании внутрь организма, как правило, через дыхательные пути.

II теоретический тур

Решения задач

Изучение полностью поглощается тканями организма. При этом происходит нонизация молекул, разрыв химических связей. В результате разрушаются некоторые молекулы и образуются чрезвычайно но реакционноспособные нон-радикалы, радикалы, вступающие в несвойственные организму реакции.

Среди продуктов распада ^{222}Rn есть достаточно долгоживущие изотопы, например, ^{210}Pb ($T_{1/2}=22$ года), ^{210}Po ($T_{1/2}=138,4$ дня), которые и накапливаются в организме при постоянном поступлении радона в организм даже в малых количествах.

5. Поскольку молярные и объемные проценты численно совпадают, можно сразу рассчитывать число атомов радона в одном моле воздуха:

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2,3 \cdot 10^{-16} = 1,4 \cdot 10^8 \text{ атомов.}$$

$$\text{Рассчитаем константу скорости распада в обратных секундах:}$$

$$\lambda = 0,693/T_{1/2} = 0,693/(3,8 \cdot 24 \cdot 3600) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}.$$

Тогда радиоактивность воздуха будет равна:

$$a = 2,1 \cdot 10^{-6} \cdot 1,4 \cdot 10^8 = 300 \text{ Бк или } 300/22,4 = 13,4 \text{ Бк/л.}$$

6. $a = \frac{\lambda_0}{2n}$, где n — число периодов полураспада

$$a = \frac{\lambda_0}{30}, 2^n = 30, n \approx 5, t = 5 \cdot 3,8 \approx 19 \text{ (дней).}$$

Задача № 6. (автор Г. М. Розанцев)

1. $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}^+$ $K_a = 5,8 \cdot 10^{-10}$
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ $K_{b1} = 2,1 \cdot 10^{-4}$
 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ $K_{b2} = 2,3 \cdot 10^{-8}$
 $\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^-$ $K_1 = K_a/K_{b2} = 12,3$
 $\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3$ $K_2 = K_a/K_{b1} = 1,3 \cdot 10^{-3}$
2. Основные равновесия характеризуются константами K_1 и K_2 .
 Из баланса: $[\text{NH}_3] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3]$

II теоретический тур

Решения задач

Объясняя уравнения и раскрывая скобки получаем кубическое уравнение:

$$2[H^+]^3 + K_a[H^+]^2 - K_a K_{a1}[H^+] - 2K_a K_{a1} K_{a2} = 0$$

Уравнение решается как квадратное, если можно пренебречь кубическим или свободным членом. Проверка показывает, что верно первое предположение и $[H^+] = 6,63 \cdot 10^{-10}$ (моль/л), и $pH = 9,18$. Отсюда $[CO_3^{2-}] = 6,6 \cdot 10^{-3}$ (моль/л).

3. $[OH^-] = 1,5 \cdot 10^{-5}$ (моль/л)

а. $0,1(1,5 \cdot 10^{-5})^2 = 3,4 \cdot 10^{-16} > PP_1$ (осадок ВЫПАДЕТ)

б. $0,1(1,5 \cdot 10^{-5})^2 = 2,3 \cdot 10^{-11} < PP_2$ (осадок НЕ ВЫПАДЕТ)

в. $0,16,6 \cdot 10^{-3} = 6,6 \cdot 10^{-3} < PP_3$ (осадок ВЫПАДЕТ)

г. Общий вид формулы основного карбоната магния таков:
 $xMgCO_3 \cdot yMg(OH)_2 \cdot zH_2O$.

Из процентного состава находим, что $x=3$, $y=1$, $z=9$.

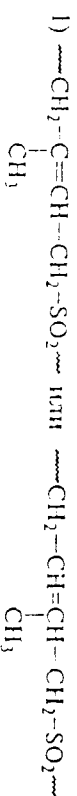
$$PP_4 = [Mg^{2+}]^4 [OH^-]^2 [CO_3^{2-}]^3 = PP_2 \cdot PP_3 = 1,0 \cdot 10^{-24}$$

$$(6,6 \cdot 10^{-3})^4 (1,5 \cdot 10^{-5})^2 0,14 = 6,5 \cdot 10^{-21} > PP_4 \text{ (осадок ВЫПАДЕТ)}$$

4. Преимущественно выпадает основная соль.

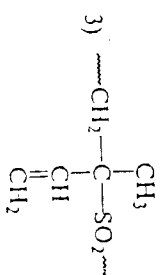
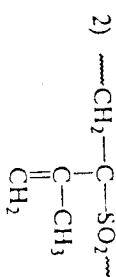
Задача № 7. (автор В.В. Галушев)

1. По результатам анализа в состав П и А входят изопрен и SO_2 в мольном соотношении 1:1. Из текста очевидно, что П — полимер, точнее — сополимер изопрена и SO_2 (полисульфон). Возможно существование трех основных вариантов строения звена этого полимера:

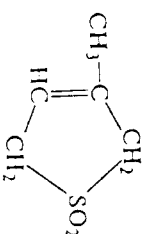


II теоретический тур

Решения задач



А — низкомолекулярный аддукт изопрена с SO_2 , аналогичный аддуктам, которые получают по реакции Дильса-Альдера:



2. Нет, не могли бы. При полимеризации в избытке изопрена можно было бы ожидать обогащения сополимера звеньями изопрена, который (в отличие от SO_2) способен к гомополимеризации.

3. Можно, например, предположить, что SO_2 (электроноакцептор) и изопрен (электронодонор) могут образовывать комплекс, который и является новым мономером; при этом он должен полимеризоваться легче, чем свободные момеры. Возможны и другие варианты объяснения.

4. Очевидно, что при контакте изопрена с воздухом образуется нечто, играющее роль инициатора радикальной полимеризации. Скорее всего это перекиси или гидроперекиси. Однако простой термолитический разрыв этих соединений, как иницирующей процесс, здесь не проходит: он очень быстро идет даже при $-70^\circ C$. Следует предположить, что SO_2 является не только мономером, но и компонентом иницирующей системы. Иницирующие радикалы образуются скорее

II теоретический тур

Решения задач

всего по какой-либо окислительно-восстановительной реакции (писать ее Вам не обязательно).



5. Конечно, нет. Ведь в отсутствие воздуха А в системе образуется (см. рисунок), а П — нет. Наоборот, после контакта изопрена с воздухом сополимер образуется почти мгновенно, а образование аллукта А — циклического сульфона — процесс медленный.

6. Наличие двойных связей в сополимере создает возможность для образования межмолекулярных сшивок. Такой полимер, как Вы знаете (на примере резины), нерастворим. В ^{эфирной} кислоте возможно происходит частичная деструкция полимера и он становится растворимым. Но это — гипотеза.

Задача № 8. (автор А.А. Вертегел)

1. Поскольку философская ртуть является металлом, продукты ее нагревания на воздухе, конечно же, являются оксидами (разумеется, некоторые металлы при нагревании на воздухе образуют нитриды, но эти металлы не были известны в XV веке).

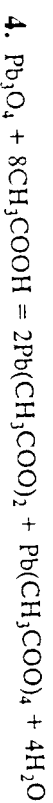
2. Кислым виноградным спиртом во времена Альберта Великого называли уксус, т.е. ≈9%-ный раствор уксусной кислоты. Вообще спиртом называли практически любую жидкость; "виноградный спирт" дает подсказку к способу получения (брожение виноградного сока), "кислый виноградный спирт" означает, что продуктом брожения является кислота. Кислота, образующаяся при брожении виноградного сока — это уксусная кислота.

3. Очевидно, что философская ртуть является металлом. Во времена алхимиков было известно не так уж много металлов: железо (Марс), золото (Солнце), серебро (Луна), ртуть (Меркурий), медь (Венера),

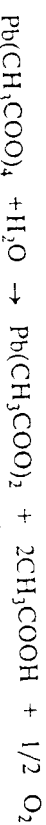
II теоретический тур

Решения задач

олово (Сатурн) и свинец (Юпитер). Очевидно, что философская ртуть — это не ртуть, т.к. ртуть — жидкость. Нам известно, что философская ртуть образует два оксида — зеленый лев (лимонно-желтого цвета) и красный лев (видимо, красного цвета). Такие оксиды образует только свинец — PbO (PbO окрашен в желтый цвет, но при прокаливании расплавленного свинца образующийся свинцовый глет имеет зеленоватый оттенок из-за присутствия недоокисленного металла — вероятно из-за этого Альберт Великий и называет его "зеленым львом") и Pb₃O₄ — оранжево-красного цвета.



5. Тетраацетат свинца неустойчив в водном растворе (вспомним, что кислый виноградный спирт является всего-лишь 9%-ным раствором уксусной кислоты) и при слабом нагревании разлагается с выделением кислорода:



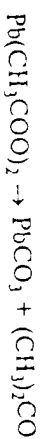
Полтвердим наши предыдущие догадки расчетом: из моля свинца (=209 г) после количественного протекания всех реакций должна образоваться 1/6 моля кислорода, следовательно, из полуфунта свинца (=225 г) выделяется (1/6·225/209) = 0,181 моля O₂, или 4,06 л кислорода.

6. Бела камель, сладкая на вкус и обладающая бактерицидными свойствами — это, несомненно, кристаллический ацетат свинца (II) Pb(CH₃COO)₂·3H₂O, образующийся при упаривании водного раствора. Поскольку ацетат свинца очень хорошо растворим в воде, кристаллизация наступает лишь при сильном упаривании раствора, характеризующегося большой вязкостью. Из-за возникающего пересыщения выпадает сразу большое количество твердой фазы, в которую включается остаток маточного раствора — образуется "камель", т.е. густая кашецеобразная масса.

II теоретический тур

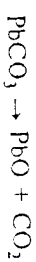
Решения задач

Ацетат свинца, как и большинство солей тяжелых металлов, вызывает сильное отравление при приеме внутрь. Поэтому заявление Альберта Великого о том, что камель обладает частью добродетелей философового каменя, несколько преувеличено. Тем не менее, до недавнего времени разбавленные растворы ацетата свинца использовались в медицине для обработки небольших ран, ссадин и ссажиков (т.наз. "свинцовые примочки"). В настоящее время ацетат свинца в медицине не используется, так как ионы двухвалентного свинца могут всасываться в организм через кожу и при накоплении вызывать отравление.



Бесцветная флетха без вкуса и запаха — это кристаллизационная вода, выделяющаяся на первой стадии разложения. Продуктом дальнейшего пиролиза ацетата свинца является ацетон (аналогичные реакции декарбоксилирования известны также для солей карбоновых кислот с кальцием, барием и рядом других тяжелых металлов). "Капли человеческой крови", по-видимому, представляют собой продукты поликонденсации и осмоления ацетона, которые окрашены в коричнево-красный цвет. Известно, что ионы свинца (II) катализируют реакцию конденсации ацетона.

8. "Дракон, пожирающий свой хвост" — это пирофорный оксид свинца, образующийся при термическом разложении карбоната



"Киммерийские тени" — частицы углерода (сажа), которые образуются на стенках сосуда при неполном сгорании ацетона и продуктов его поликонденсации в закрытой гермете.

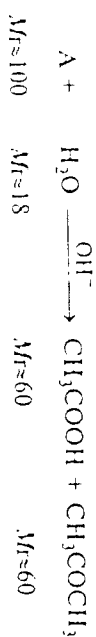
II теоретический тур

Решения задач

9. Процесс "пожирания хвоста" — экзотермическая кристаллизация пирофорного оксида свинца с образованием термодинамически стабильной желтой модификации. Для инициирования кристаллизации достаточно прикоснуться к пирофорной PbO кусочком раскаленного угля. "Пожирание хвоста" в алхимии означало любой *циклический* процесс: в данном случае имеется в виду, что после ряда трансформаций "зеленый лев" превратился в самого себя, т.е. *цикл замкнулся*. Отголоском алхимической терминологии является знаменитая "змея, пожирающая свой хвост", приснившаяся Кекуле и навеявшая на него мысль о *циклическом* строении бензола.

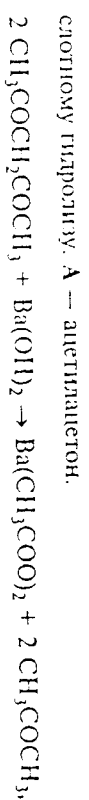
Задача № 9. (автор В.В. Кисин)

При прокаливании бариевых солей углеродосодержащих кислот жидкость может отгоняться, только если это соль органической кислоты, тогда это кетон симметричного строения (формальдегид при н.у. газ). Б — кетон симметричного строения, который вступает в иодоформную реакцию — это ацетон, следовательно В — уксусная кислота.



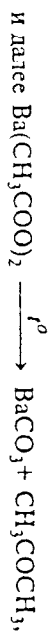
$$M_{\text{соль}} = 118 = 100 + 18$$

Следовательно А содержит один остаток ацетона и один остаток уксусной кислоты. А — либо $\text{CH}_3\text{COCN}_2\text{COCN}_3$, либо

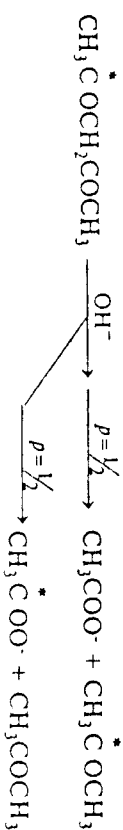


II теоретический тур

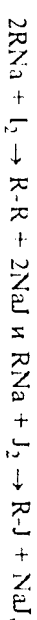
Решения задач



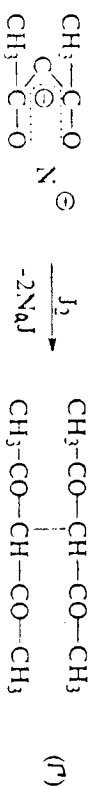
Если бы ^{13}C -метка была расположена в метильных или метиленовых группах ацетилацетона, то какая-либо часть ее обязательно переходила бы в йодоформ, чего не происходит. Следовательно, метеными могут быть одна или обе карбонильные группы (при гидролизе этих метенных соединений метка распределяется поровну между ацетоном и ацетатом в обоих случаях):



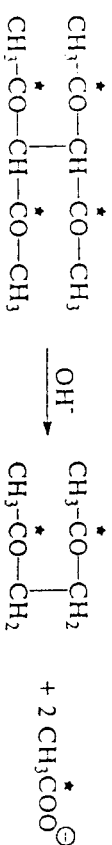
Нагревшее производное ацетилацетона при действии йода может претерпевать два превращения:



но исходя из удвоения молекулярной массы и постепенности прибавления йода должна происходить только первая реакция:

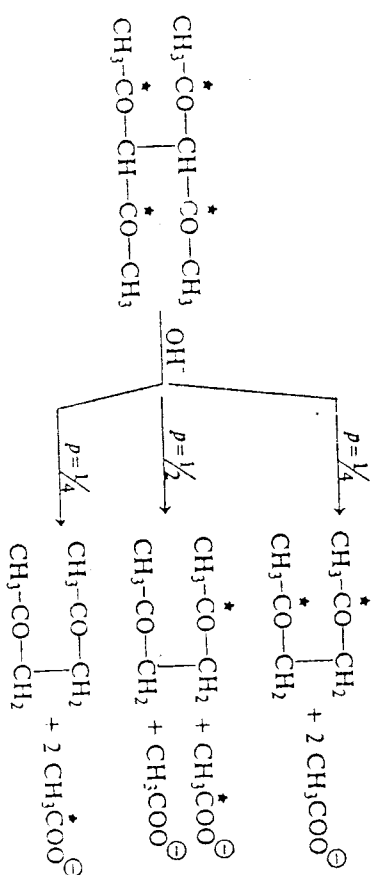


Гидролиз Γ' шестью аналогичен гидролизу Δ , причем Γ' теряет полярную ацильную группу, иначе метка при любом положении в молекуле Δ не сможет распределиться поровну между ацетатом и Δ .

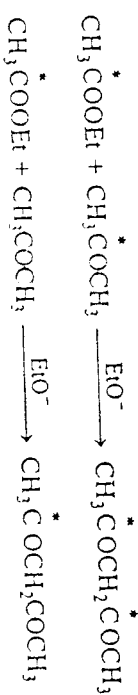
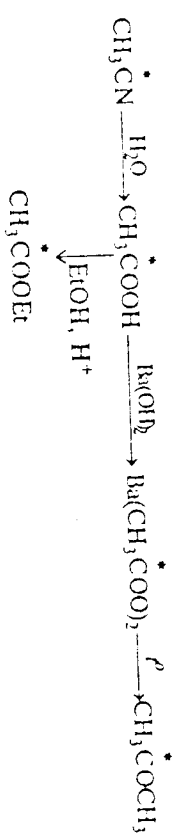
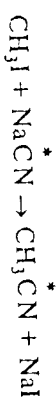


II теоретический тур

Решения задач

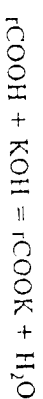


Задача имеет два решения: $\text{CH}_3\text{C}^*\text{OCH}_2\text{C}^*\text{OCH}_2\text{C}^*\text{OCH}_3$, $\text{CH}_3\text{C}^*\text{OCH}_2\text{C}^*\text{OCH}_2\text{C}^*\text{OCH}_3$.
Способы их синтеза:



Задача № 10. (автор С.С. Чуринов)

1. Из уравнения реакции нейтрализации



масса моля эквивалентов кислоты γ равна

$$E = \frac{0.147}{0.016 \cdot 0.125} = 73.5 (\text{г/моль})$$

и молекулярная масса радикала r

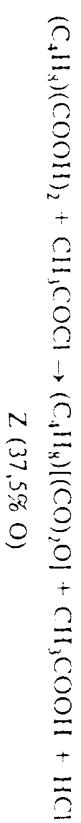
II теоретический тур

Решения задач

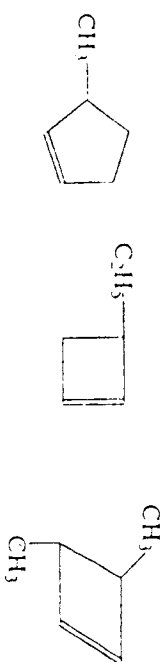
$$M(t) = 12m + n = E - M(\text{COOH}) = 73,5 - 45 = 28,5$$

Ближайшие целочисленные значения для выражения $12x + y$ (28 и 29) соответствуют молярным массам группировок C_2H_4 и C_2H_5 , то есть продуктом окисления алкена могла быть или одноосновная пропионовая кислота, или одна из двухосновных кислот состава $\text{C}_4\text{H}_6(\text{COOH})_2$.

Пропионовая кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ могла быть получена при окислении бутена-1 или гексена-3, которые не могут быть оптически активны. Дикарбоновые кислоты могли быть получены при окислении циклоалкенов C_3 - C_6 . Образование дикарбоновой кислоты подтверждает и ее реакция с ацетиленхлоридом, приводящая к образованию циклического ангидрида:



Оптическая активность циклоалкена связана с наличием хирального центра в насыщенной части циклоалкеновой молекулы. Этому условию могут удовлетворять 3-метилциклопентен-1, 3-этилциклобутен-1 и транс-3,4-диметилциклобутен-1.

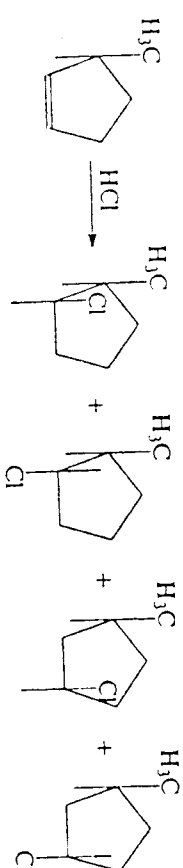


(и их зеркальные антиподы)

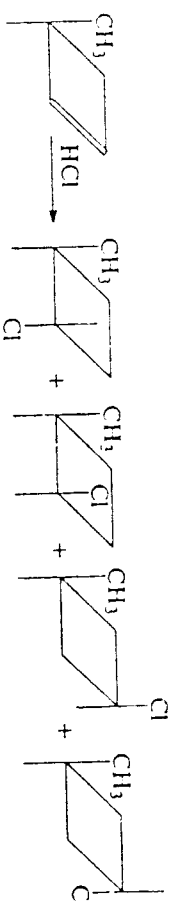
Присоединение HCl к этим углеводородам (правило Марковникова к ним неприменимо) будет давать смесь двух структурных изомеров с новым хиральным центром:

II теоретический тур

Решения задач

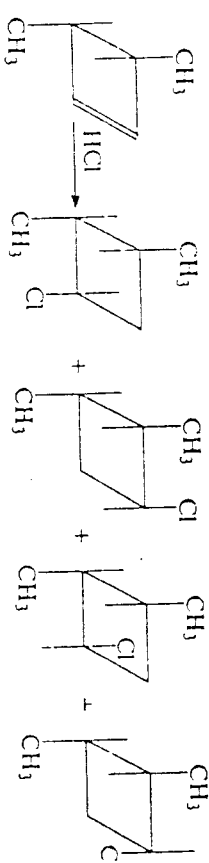


все оптически активны



оптически активны

мезоформы



идентичны

идентичны

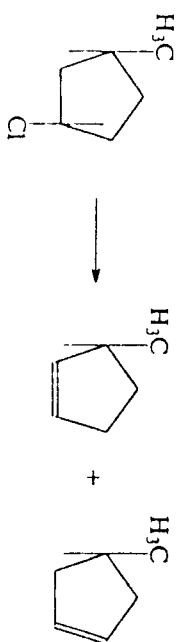
два оптически активных изомера

Образование четырех оптически активных веществ соответствует только структуре 3-метилциклопентена-1 (углеводород В), являющегося производным метилциклопентана (углеводород А).

Из моногалогенопроизводных метилциклопентана хиральностью обладают 3-хлор-1-метилциклопентан и 2-хлор-1-метилциклопентан. Отщепление хлороводорода от первого (неприменимость правила Зайцева) должно дать смесь двух циклоалкенов:

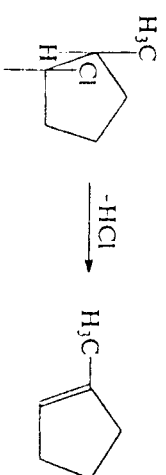
II теоретический тур

Решения задач



оптически активен мезоформа

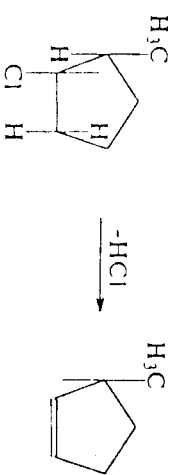
Из 2-хлор-1-метилциклопентана по правилу Зайцева должен был бы быть получен оптически неактивный 1-метилциклопентен. Однако у исходного 2-хлор-1-метилциклопентана существует два геометрических изомера. Отщепление галогеноводорода от вторичных алкил-логендов происходит по бимолекулярному механизму транс-β-элиминирования, и цис-2-хлор-1-метилциклопентан преимущественно будет давать по правилу Зайцева оптически неактивный 1-метилциклопентен:



исчезает хиральность как

при C₁, так и при C₃

В то же время в транс-2-хлор-1-метилциклопентане отщепление цис-атома H при C₁ невозможно, и отщепление будет протекать против правила Зайцева по цис-атому H при C₃ с образованием оптически активного изомера 3-метилциклопентена-1:



исчезает хиральность при C₃,

сохраняется хиральность при C₁

II теоретический тур

Решения задач

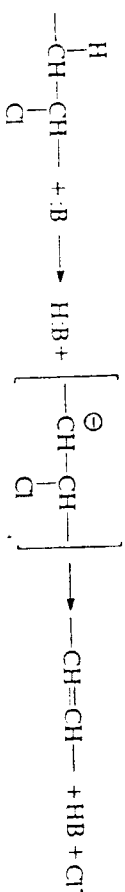
Таким образом, условием задачи для X удовлетворит только один из двух зеркальных изомеров транс-2-хлор-1-метилциклопентана



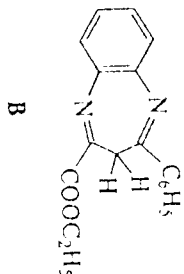
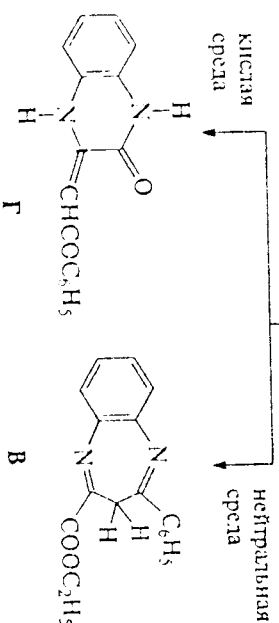
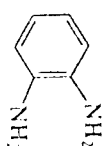
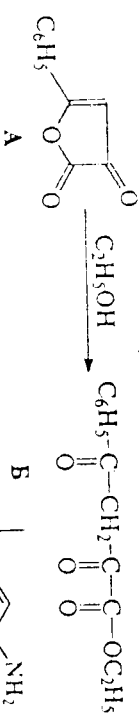
транс-2(S)-хлор-1(S)-метилциклопентан

транс-2(R)-хлор-1(R)-метилциклопентан

Механизм транс-β-элиминирования:

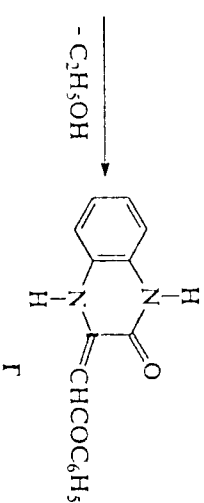
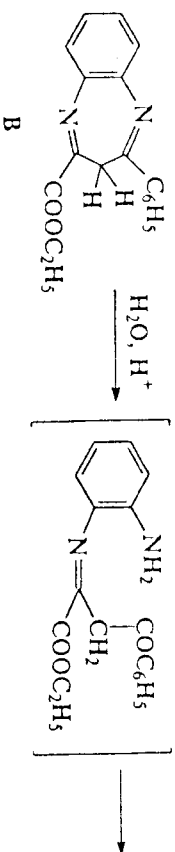
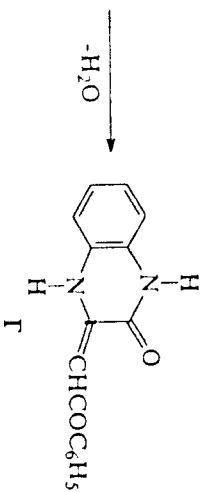
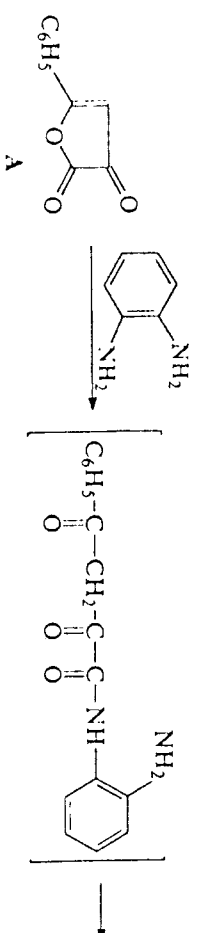


Задача № 11. (автор З.Д. Бельх) 1.2.



II теоретический тур

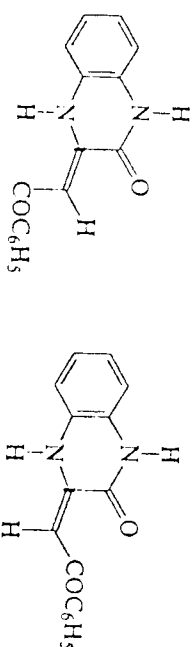
Решения задач



3. В соединении В система π-π и p-π-сопряжения прерывается вследствие его существования в форме с группой CH_2 , а в соединении Γ имеется длинная система π-π и p-π-сопряжения.
4. Для соединения Γ возможно существование в E- и Z-формах — изомерных формах заместителей при двойной связи.

II теоретический тур

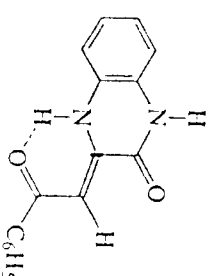
Решения задач



Z-форма

E-форма

Наиболее вероятно существование этого соединения в Z-форме вследствие возможности образования внутримолекулярной водородной связи между группами NH и CO боковой цепи (по данным ИК и ПМР спектров именно в этой форме оно и существует).



Задача № 12. (автор С.В. Дружинин, И.Г. Райкин)

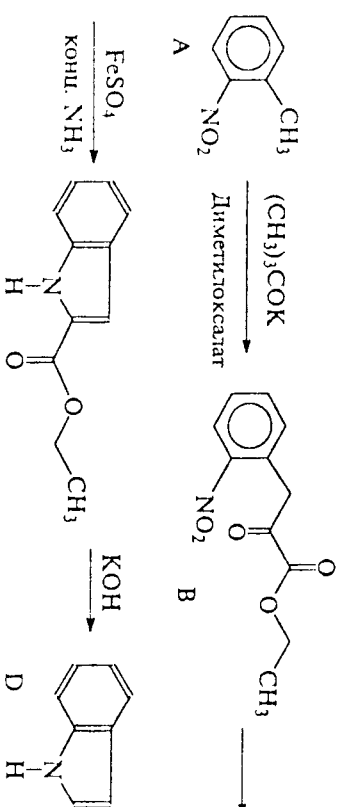
Сложные эфиры в присутствии сильных оснований вступают в реакции конденсации. В структуру вещества В входит остаток динитрокалата $-\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$, тогда исходное вещество А имело формулу $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ и могло быть нитропроизводным ароматического углеводорода C_7H_8 и иметь структуру одного из изомеров $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$. На втором этапе происходит восстановление нитрогруппы и одновременное отщепление молекулы воды от формального продукта восстановления $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_3$.

(В структуре такого промежуточного продукта имелись бы аминогруппа и группировка $-\text{CO}-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, нуклеофильное внутримолекулярное присоединение привело бы к неустойчивой структуре $-\text{NH}-\text{C}(\text{OH})(\text{NH})-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, от которой и происходит отщепление молекулы

II теоретический тур

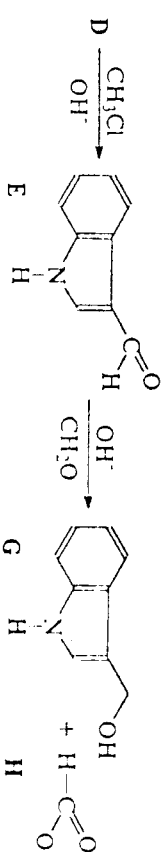
Решения задач

культуры волю). Такие превращения невозможны ни для фенилнитрометана, ни для м- и п-нитротолуолов. Следовательно, А имело строение о-нитротолуола и первая цепочка превращений имеет вид:



(На последнем этапе происходит как гидролиз сложногоэфирной группировки, так и декарбоксилирование с образованием индола).

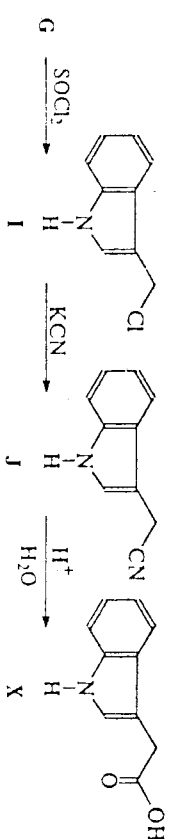
Хлороформ в щелочной среде формилирует (реакция Вильсхаймера) активированные ароматические соединения, а образующийся альдегид восстанавливается (перекрестная реакция Каннишара) формальдегидом:



В реакции с SOCl_2 могут вступать оба соединения (G и H), но формил при этом даст CO и смесь неорганических солей. При выборе в качестве соединения G 3-гидроксииндола в результате дальнейших превращений получается β-индолпропионовая кислота (гетероуксин) — достаточно широко распространенный стимулятор роста растений:

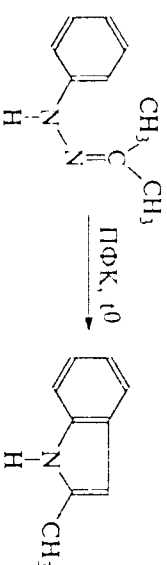
II теоретический тур

Решения задач

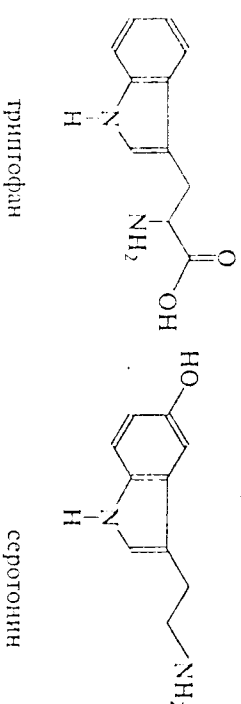


(Передозировка этого стимулятора ведет к противоположному результату — угнетению развития сельскохозяйственных культур).

Классическим методом получения индолов служат реакция Фишера, основанная на превращениях фенилглидазонов карбонильных производных:

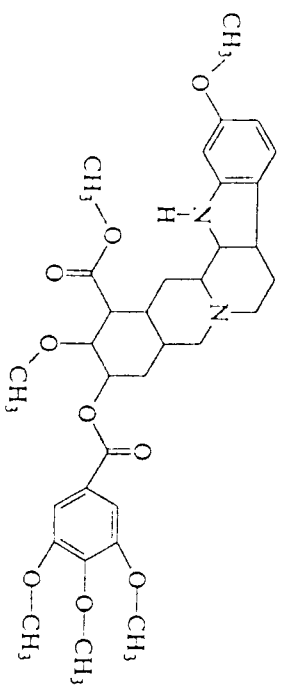


Структура индола входит фрагментом во многие биологически активные вещества:



II теоретический тур

Решения задач



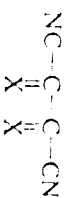
резерпин

Задача № 13. (А.А. Зайцев)

1. При гидролизе А образуется щавелевая кислота, следовательно, соединение С ($C_4N_2O_2$) — промежуточный продукт гидролиза, должно содержать фрагмент $\begin{smallmatrix} \text{O} & \text{O} \\ || & || \\ \text{C} & - & \text{C} \\ & | & | \\ & \text{O} & \text{O} \end{smallmatrix}$, тогда на все остальные приходится

2 атома углерода и 2 атома азота, что соответствует двум цианогруппам. Таким образом, $C = NC-C(=O)-C(=O)-CN$.

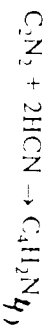
А, как и С, содержит 4 углеродных атома, следовательно, C_2N_2 и HCN прореагировали в соотношении 1:2, а триазидамины играли роль оснований. Кроме того, А должно иметь сходную с С структуру:



а образование С шло по схеме:



Тогда, если предположить, что HCN и C_2N_2 вступили в реакцию присоединения:



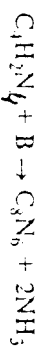
II теоретический тур

Решения задач

то X = NH и формула А выглядит так: $\begin{smallmatrix} \text{NC} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{CN} \\ || & & || \\ \text{NH} & & \text{NH} \end{smallmatrix}$

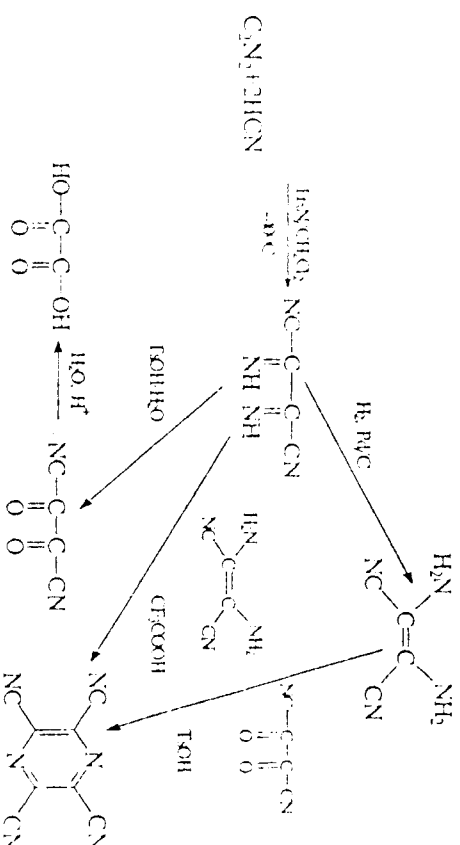
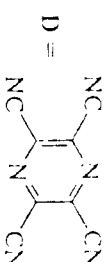
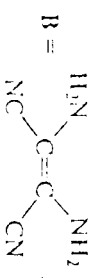
Можно предположить, что В, как и А, содержит 4 атома углерода, так как взаимодействие А с В приводит к D, которое содержит 8 углеродных атомов.

В образуется при присоединении водорода к А — логично предположить, что В, как и А, содержит 4 атома азота. Взаимодействие А с В можно представить схемой:



Тогда В = $C_4H_4N_4$, т.е. В представляет собой продукт присоединения 1 моля H_2 к А.

Наиболее разумный вариант

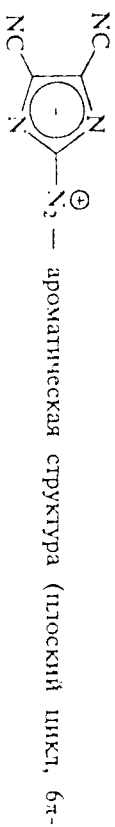


II теоретический тур

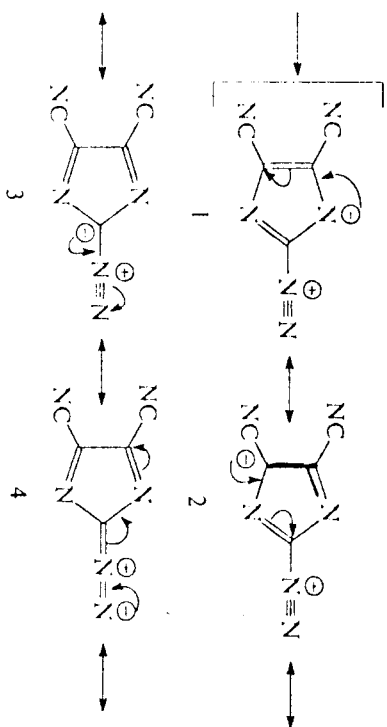
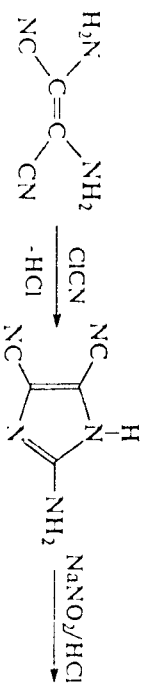
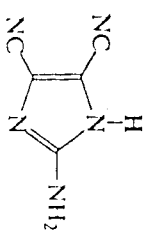
Решения задач

При действии NaNO_2/HCl на **E** образуется C_5N_6 (**F**), которое при нагревании выделяет бесцветный газ, скорее всего, азот, т.е. **H** — диазосоединение, а **E** — соответствующий амин.

Диазосоединения содержат группировку — $\text{N}=\text{N}$, следовательно, в **F** на все остальное приходится C_3N_4 . Учитывая, что фрагмент из со-единения **B** сохраняется, для **F** возможна единственная структура.

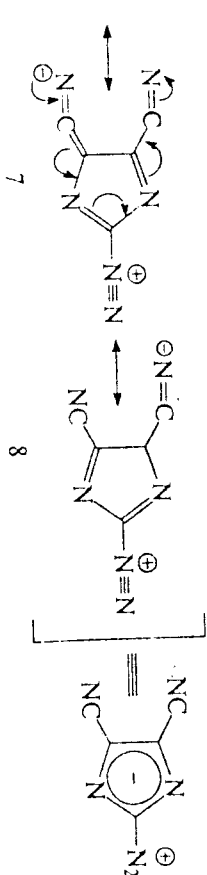
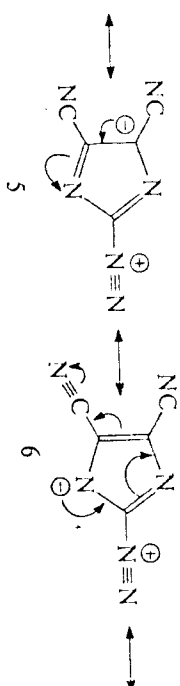


электронов). Тогда **E** — соответствующий амин:

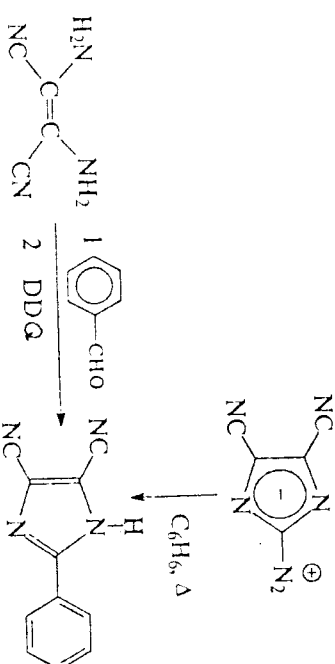


II теоретический тур

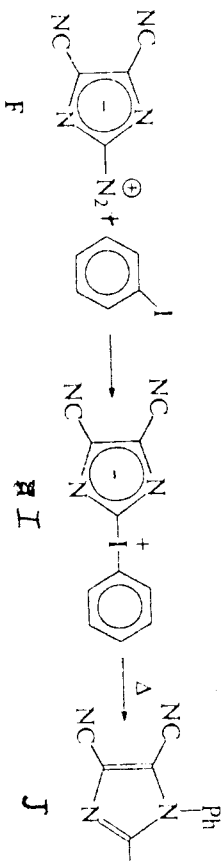
Решения задач



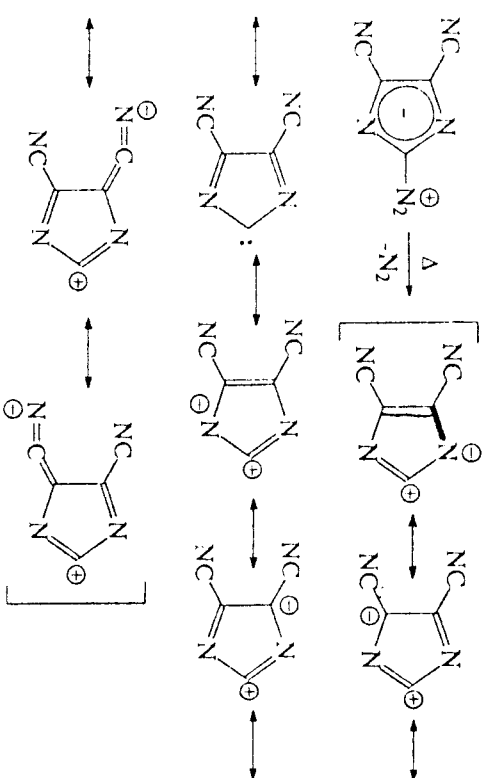
Выглядами структур 4, 7, 8 можно пренебречь.



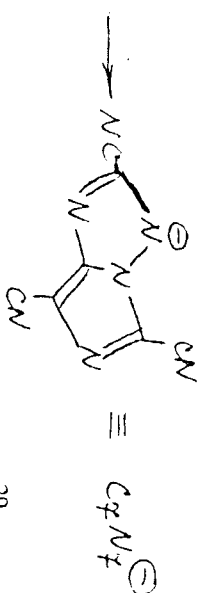
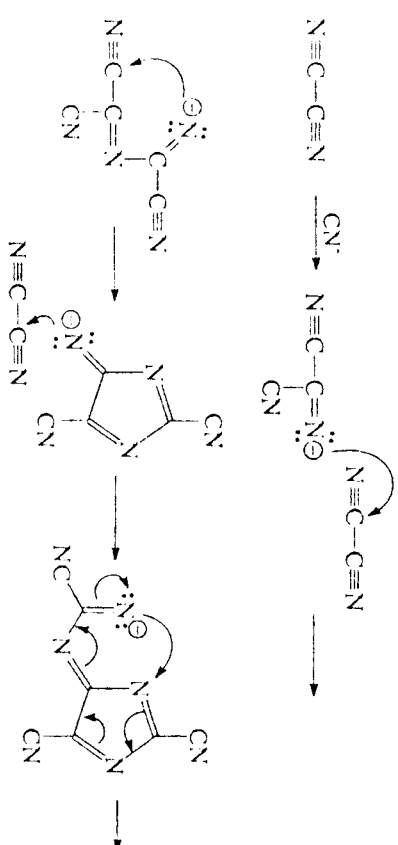
Высокий дипольный момент **I** по сравнению с **J** говорит о боль-шом разделении зарядов



2. Промежуточная частица может вести себя и как электрофил, и как карбен. Ее можно описать резонансными структурами:



3. Возможный механизм:



XXXIII МЕЖДУНАРОДНАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ

ПЕРВЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задача 1. После аварии на Чернобыльской АЭС один из основных дозоборазующих радионуклидов на загрязненных территориях — ^{90}Sr . Он образуется при делении урана, и его $T_{1/2} = 29,12$ лет. При β -распаде ^{90}Sr образуется ^{90}Y , который также подвергается β -распаду с $T_{1/2} = 64$ ч.

Стронций, как аналог кальция, активно участвует в обмене веществ у растений, а через растительную пищу попадает в организм животных и человека. Поэтому важной задачей стало определение уровня загрязнения продуктов питания радионуклидом ^{90}Sr . Для этого его выделяют из образца, а затем определяют массу ^{90}Sr по дочернему ^{90}Y . Поскольку масса радионуклидов в образцах ничтожно мала (10^{-9} – 10^{-13} г), при анализе используют добавку соответствующего стабильного носителя (стронция, иттрия), массу которого прибавляют к пробе, а в конце анализа определяют химический выход носителя. Ниже кратко описан принципиальный ход радиохимического анализа по определению ^{90}Sr в продуктах животноводства (молоко, творог, мясо и т.п.).

Пробу молока массой 2 кг выпарили досуха, твердый остаток прокалили, а золь растворили в 100 мл 6 н. HCl и прибавили раствор носителя иттрия — 3,00 мл 0,21М раствора нитрата иттрия.

Полученный раствор разбавили в мерной колбе до 500 мл. К aliquote приготовленного раствора (100,0 мл) прибавили 20 мл 5 % раствора K_2HPO_4 , а затем раствор NH_3 до $\text{pH} = 3$. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и записали время отсчета иттрия от ^{90}Sr .

Полученный осадок растворили в 30 мл 2н. HCl , раствор прокипятили для удаления CO_2 , разбавили до объема 100 мл горячим дистиллированной водой и прибавили раствор NH_3 . Выпавший осадок отфильтровали, промыли и повторно растворили в HCl , прибавили $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и NH_3 до $\text{pH} = 1,5$.

Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой и с помощью этилового спирта перенесли на диоксиниевую подложку — мшень массой 4,350 г. Осадок равномерно рас-

пределили по ее поверхности, просушили под светом ИК-лампы до постоянной массы, взвесили и измерили β -активность приготовленного таким образом образца. Она оказалась равной 5,2 Бк.

1. В результате распада ^{90}Y образуется стабильный продукт. Приведите уравнение этого процесса.

2. Поясните, для чего проводят растворение осадка фосфатов в соляной кислоте и последующее добавление аммиака.

3. Почему после добавления аммиака осадок снова растворяют в соляной кислоте и добавляют оксид аммония и аммиак?

4. Массу высушенной подложки с образцом оксидов равной 4,372 г. Рассчитайте химический выход носителя иттрия в проведенном эксперименте.

5. С момента отсчета стронция до измерения активности прошло 6 ч. Рассчитайте активность ^{90}Sr (в Бк/кг) в исследованном образце молока.

6. Для достоверности проведенного определения ^{90}Sr проводят повторное измерение активности подложки — иттрия через 1–1,5 суток. С какой целью это делают?

7. В каком случае описанный методика может дать некорректные результаты? Кратко поясните свой ответ.

(1 Бк соответствует 1 распаду за 1 с).

Задача 2. Бифункциональные органические соединения алилоны широко используются в органическом синтезе. Для получения одного из представителей этих веществ ароматического ряда в качестве исходного вещества был использован фенилэтиленкетон. Он был проформилирован эквивалентным количеством брома в уксусной кислоте. При кипячении полученного продукта А с ацетатом калия из реакционной смеси было выделено вещество В. При продолжительном нагревании В с водной суспензией карбоната бария образовался алилон В, в масс-спектре которого наблюдается интенсивный пик с $m/e = 105$. Однако из реакционной смеси было выделено и соединение Г (соотношение Г : В = 1 : 7), в масс-спектре которого имелся пик с $m/e = 43$. Смесь

веществ В и Г примерно такого же состава образуется, если указанной последовательности реакций подвергнуть бензилметилкетон. Однако в этом случае образуются некоторые побочные продукты. При окислении (дихромотом калия в кислой среде на холоде) как В, так и Г образуется один и тот же продукт Д, содержащий 72,95 % углерода и 5,45 % водорода.

1. Установите строение соединений А–Д и изобразите их структурные формулы.

2. Приведите схемы описанных в задаче превращений.

3. Один из продуктов взаимодействия В с водной суспензией карбоната бария может быть получен с небольшим выходом при взаимодействии бензилэтилкетона с циановодородом (основной катализатор) с последующей обработкой избытком метилмагнийиодида, а затем разбавленным раствором кислоты. Приведите схемы этих превращений.

4. Почему наряду с алилоном В образовался продукт Г? Предложите механизм этого процесса.

Задача 3. При восстановлении Д-фруктозы боридридом натрия в метиловом спирте образуется смесь веществ А и В, массовая доля углерода в которых одинакова и составляет 39,55 %. Одно из этих соединений может быть использовано для получения оптически активного (–)-ацетонцида глицеринового альдгида В, который широко используется в синтезе различных оптически активных природных соединений в качестве хирального строительного блока. Для этого на вещество, выделенное из продуктов восстановления Д-фруктозы, действуют сначала большим избытком ацетона в присутствии безводного ZnCl_2 , и получают соединение Г, которое затем окисляют тетраацетатом свинца в бензоле до В.

1. Установите молекулярные формулы соединений А и В.

2. Изобразите проекционные формулы финиера для Д-фруктозы, соединений А и В.

3. Какой из продуктов, А или В, используется для синтеза В? Дайте краткие пояснения вашего ответа.

4. Приведите схемы упомянутых в задаче превращений.

5. Изобразите проекционную формулу финиера продукта Г.

6. Укажите абсолютную конфигурацию конечного продукта В и изобразите его простейшее строение.

7. Как и из каких моносахаридов можно получить индивидуальные соединения А и В? Приведите схемы соответствующих реакций.

Задача 4. Навеску белого кристаллического вещества Х массой 0,473 г при комнатной температуре полностью растворили в 100 мл воды. При этом не наблюдалось выделения газов и образования осадков. Был получен раствор с массовой долей растворенного вещества 0,549 %, замораживали при $-0,311^\circ\text{C}$ (криоскопическая константа воды $K = 1,85$).

При растворении навески Х массой 0,4212 г в четыреххлористом углероде наблюдалось выделение газа из полученного раствора. В таблице приведены результаты эксперимента, в котором измеряли объем и массу выделяющегося газа (измерения проводились при температуре 313 K и давлении $101,3\text{ kPa}$).

Время, мин	10	30	60
Объем газа, мл	7,95	20,30	36,20
Масса газа, г	0,0099	0,0253	0,0524

При термическом разложении кристаллического Х образуется смесь газов, плотность которой при нормальном давлении и температуре 313 K равна $2,32\text{ г/л}$.

1. Определите, какое вещество использовалось в описанном эксперименте.

2. Из каких ионов состоит кристаллическая решетка Х?

3. Рассчитайте массовые доли продуктов термического разложения твердого Х при 313 K в газовой смеси.

4. Один из продуктов термического разложения Х используется в препаративной неорганической химии для получения ряда солей, которые традиционными способами получить достаточно сложно. Какие соли получают таким образом и почему? Приведите пример уравнения соответствующей реакции.

5. Чем можно объяснить наблюдаемую зависимость объема и массы выделившегося газа от времени?

Задача 5. Бесцветное кристаллическое вещество А — перспективный материал для приготовления цементов в стоматологии и нитроцирования растительных полимеризации в растворах органических соединений. Поэтому весьма важной стала проблема получения А с достаточной степенью чистоты.

Для синтеза А последовательно смешали $3,055\text{ г}$ октагидрата триоксиды бария, $2,212\text{ г}$

пероксодисульфата аммония и 0,720 г карбоната лития. К полученной массе добавляли при охлаждении (0°C) 1 мл воды и перемешивали в течение 15 мин. Осадок отфильтровывали, фильтрат выдержали в вакууме при комнатной температуре до твердого остатка. В результате было получено 0,542 г бесцветного кристаллического вещества **Б**.

Изучение термозаложения **Б** показало, что оно происходит в две стадии. На первой стадии, сопровождающейся потерей массы 13,71 %, образуются бесцветные кристаллы **В**, при дальнейшем нагревании которых с потерей массы 40,68 % происходит образование бесцветных кристаллов **Г** и одновременно на стенках сосуда, в котором проводится разложение, наблюдается образование жидкости **Д**. Навеску **Г** массой 0,2122 г растворили в воде, к полученному раствору добавили избыток подкисленного 0,05 н. раствора хлорид-бария, выпавший осадок **Е** отделили, высушили и взвесили. Его масса составила 0,4505 г. Добавление калити **Д** к избытку 0,05 н. раствора хлорида бария также приводит к выпадению осадка **Е**.

1. Установите формулы веществ **А-Е**.
2. Напишите уравнения реакций, протекающих в ходе эксперимента.
3. Как из **Б** можно получить **А**? Почему не применяя прямой одностадийный метод синтеза **А**?
4. Какое строение имеют **А** и **Б** в твердом состоянии?

Задача 6. Внезапная смерть графа Анкреда заставила сомневаться в ее естественности. Симптомом смерти позволили предположить отравление. В стакане сохранились остатки напитка, который граф выпил накануне перед сном. Для установления истины были приглашены три эксперта: Первый, Второй и Третий. Ниже приведены краткие описания их исследований.

«Пусть это Вас не волнует, — пробурчал Первый. — Мы лучше спокойно и объективно проверим материал на реакцию Марша — береприуса».

К 20 мл анализируемого напитка и добавили раствор серной кислоты (1 : 1) и внес гранулы цинка. Через 30–40 мин пометк выделяющийся газовойздушной смесь и в плати внес фарфоровую чашку, наполненную холодной водой. Через некоторое время на стенках чашки появился черный налет. Подушенный налет в

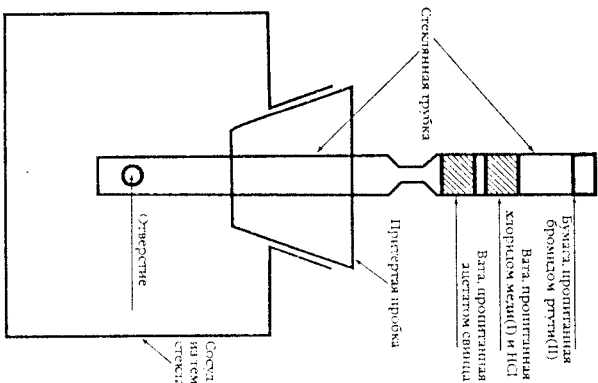
образовал шестичным раствором гипохлорита натрия. Цвет налета стал белым».

1. На содержание какого вещества проводили анализ напитка Первый?

2. Напишите уравнения реакций, протекающих в ходе проведенных опытов.

3. Какой вывод сделал Первый по результатам проведенного анализа?

Продолживая полученные результаты, Первый решил помочь Второму, который, не дожидаясь, уже успел провести свое собственное исследование (прибор для которого изображен на рисунке) и теперь, вылив остатки раствора щелочи и убрав цинковые таблетки, задумчиво рассматривал не обрабатываемую импретнированную бумагу.



— Ну, что? Вы видите? — поинтересовался Первый.

— Вы о желтых полосках? — уточнил Второй.

— Да. А также о коричневых и черных.

— Увы, в том-то и вопрос, что никаких полосок нет, — задумчиво почесал нос Второй.

4. Какой методикой анализа воспользовался Второй? Кратко поясните ее суть и приведите уравнения соответствующих реакций.

5. В каком случае Второй мог наблюдать цветные полоски на бумаге с бромидом ртути?

ти(II)? Поясните свой ответ и приведите необходимые уравнения реакций.

6. Объясните назначение acetata свинца в ходе анализа и особенности конструкции использованного прибора.

7. Какой вывод сделал Второй из своих опытов?

Обеспокоенный Второй сосредоточенно посоветовал Третьему: «Совестно пустить в ход весь Ваш арсенал: и хлористый аммоний, и нитристый калий, и бунзеновскую горелку, и платиновый проводочек. А главное, черт возьми, не провороньте, когда появятся эти самые симпатичная зеленая полоска!»

Третий так описал результаты проведенного им анализа: «Взял 5,00 мл напитка и разбавил до 50,0 мл. Из полученного раствора взял 3 aliquots объемом по 10,00 мл и провел титрование 0,120 н. раствором нитристого калия

ВТОРОЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР ЗАДАНИЯ ПО ВЫБОРУ

Вышину, уяснив, что среди предложенных вариантов для решения 11 задач вы можете выбрать любые четыре и решить их в произвольном порядке.

Задача 1. При восстановлении в солянокислотной среде соединений высшей степени окисления металла **М** можно получить смесь солей шестичного металла с анионами: $\text{M}_6\text{Cl}_{10}^{2-}$ (**А**), $\text{M}_6\text{Cl}_{10}^{3-}$ (**В**), $\text{M}_6\text{Cl}_{10}^{4-}$ (**С**). В 60-е годы состав и строение этих анионов были описаны в работах Козымина и Коттона.

Соли	Молекулярная формула	Длина связи, А	Кратность связи
А	$\text{M}_6\text{Cl}_{10}^{2-}$	2,24	2,29
В	$\text{M}_6\text{Cl}_{10}^{3-}$	2,29	2,36
С	$\text{M}_6\text{Cl}_{10}^{4-}$	2,45	2,47

1. Определите, какой шестичный металл и металл **М** входит в состав солей, и напечатайте формулы соединений **А-С**.
2. Заполните пропуски в таблице (2).
3. Объясните различия в кратности связей $\text{M}-\text{M}$, учитывая диаметр всех ионов.
4. Укажите роль Cl_1 и Cl_2 в структуре и изобразите структурные (пространственные) формулы ионов.

до прекращения образования желтого осадка. На анализ было израсходовано: 8,85 мл для первой части, 8,90 мл для второй части. При титровании третьей части произошла ошибка, избыток раствора KI вызвал поочередные осадки. Осадок, полученный при титровании первых двух частей, отделили, высушили и взвесили. Его суммарная масса оказалась равной 0,7056 г».

8. Что представлял собой выпавший осадок? Почему произошло его почернение? Что образовало при этом и какова его структура?

9. Напишите уравнения соответствующих реакций и объясните результаты анализа.

10. Зачем Второй рекомендовал Третьему воспользоваться хлористым аммонием, бунзеновской горелкой и платиновой проводочек? Ответ обоснуйте.

11. От чего умер граф Анкред?

5. Напишите ионные уравнения реакций получения **А** и **С**, если в качестве восстановителя используется H_2PO_2 . Как влияет среда на степень окисления **М** в конечном продукте?

Автор Г.М.Розинцев

Задача 2. Одним из методов определения поверхности поликристаллических твердых тел является метод термического изотопного обмена.

Изотопный обмен — самопроизвольный процесс перераспределения изотопов одного элемента между разными фазами.

К насыщенному раствору, находящемуся в равновесии с твердой фазой, добавляют порцию того же насыщенного раствора, но содержащего радиоактивную метку (радиоактивные атомы того же химического элемента, находящиеся в той же химической форме, что и нерадиоактивные атомы в насыщенном растворе). Физико-химическое повышение радиоактивных и нерадиоактивных атомов одного элемента идентично. Если осадок предварительно стабилизирован (длительно выдерживался в насыщенном растворе), то можно считать, что в изотопном обмене участвует только поверхность (многомолекулярный) слой твердой фазы. После установления равновесия изотоп-

ного объема для поверхностного слоя и раствора выразятся соотношением:

$$N_s \cdot N_p^* = N_s^* \cdot N_p,$$

где N_s , N_p и N_s^* , N_p^* — число нерадиоактивных и радиоактивных атомов, соответственно: т — твердая фаза, р — раствор. По результатам распределения радиоактивного изотопа между насыщенным раствором и поверхностью осадка при равновесии можно рассчитать поверхность осадка.

Для определения поверхности StF_2 , взяли 80 мл (V) водной суспензии, содержащей 0,60 г твердой фазы в насыщенном растворе StF_2 . К суспензии добавили 20 мл (V₂) насыщенного при той же температуре водного раствора StF_2 , меченого радиоактивным изотопом ^{89}Sr (удельная радиоактивность раствора V₂ равна: $a_0 = 2100 \text{ Бк/мл}$). После достижения равновесия удельная радиоактивность раствора, полученного при сливании V₁ и V₂, стала равной: $a = 400 \text{ Бк/мл}$. Произведение растворимости фторида стронция $\text{Pr}(\text{StF}_2) = 2,5 \cdot 10^{-2}$, плотность твердого фторида стронция $\rho(\text{StF}_2) = 4,24 \text{ г/см}^3$; относительная атомная масса $A_r(\text{Sr}) = 87,4$, $F = 19$. Фторид стронция обладает триентрированной кубической решеткой, примите, что "молекула StF_2 " имеет форму куба. ПерIOD полураспада $T_{1/2} (^{89}\text{Sr}) = 50,5$ дней. 1 Бк = распад/с. Радиоактивный распад описывается уравнением кинетики 1-го порядка: $dN/dt = -\lambda N$.

1. Укажите размерность $\text{Pr}(\text{StF}_2)$.
2. Раствор V₂ содержит как StF_2 , так и $^{89}\text{StF}_2$. Составьте содержание каждого из фторидов в единице объема раствора V₂ (моль/л).
3. Приведите (качественно) вид кривой изменения радиоактивности раствора (a) во времени.

4. Как будет выглядеть эта же кривая, если эксперимент проводить со свежескитованным (не стабилизированным) осадком? Все кривые приведите на одном графике. Обозначьте вид кривых.

5. Получите выражение для площади σ , занимаемой на поверхности осадка одной "молекулой фторида стронция".

6. Получите уравнение для расчета удельной поверхности осадка S ($\text{см}^2/\text{л}$).

7. Рассчитайте удельную поверхность S ($\text{см}^2/\text{л}$) исследуемого образца фторида стронция.

8. Можно ли использовать метод изотопа по объему для определения поверхности в системе твердая фаза / насыщенный пар?

Автор Ю.Н.Сычев

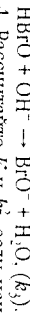
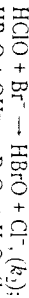
Задача 3. Реакцию $\text{ClO}^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{BrO}^- + \text{Cl}^-$ изучали при 25°C, pH = 14.

$$c(\text{ClO}^-) = 10^{-2} \text{ моль/л}, c(\text{Br}^-) = 1 \text{ моль/л}.$$

1. Вычислите ΔG° и K_c реакции, если: $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$, $E^\circ = -0,78 \text{ В}$; $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$, $E^\circ = 0,88 \text{ В}$.

2. Рассчитайте степень превращения ClO^- в Cl^- (α) и оцените обратимость реакции.

3. Считая концентрацию кислот стационарными, выведите кинетическое уравнение, если механизм может быть представлен последовательностью стадий:



4. Рассчитайте K и k_2 , если начальная скорость составляет $8 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, константа диссоциации HClO , $K_a = 2 \cdot 10^{-8}$, и $K_w = 10^{-14}$.

5. Уточните кинетическое уравнение, учитывая кислотно-основное равновесие, и изобразите график $v = f(\text{pH})$ при pH 4, 5, 7, 9, 11, 14.

Автор Е.И.Швед, Г.М.Розинцев

Задача 4. При попытке перекристаллизовать безводный нитрат некоторого металла из органического растворителя, относящегося к пинкисеским соединениям, были получены кристаллы комплексного соединения, содержащего по результатам химического анализа 26,6% металла, 34,3% нитрат-ионов, 17,7% углерода. ИК-спектроскопическое исследование показало, что в состав кристаллов входит вода. Нагревание кристаллов в атмосфере аргона сопровождается ростом тепловых эффектов. Так, при 110°C наблюдается эндотермический эффект, отвечающий потере одной молекулы растворителя (уменьшение составляет 16,2% от исходной массы навески). При дальнейшем нагревании наблюдается сильный (около 200°C) и слабый (850°C) экзотермические эффекты, причем последний не сопровождается изменением массы образца.

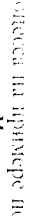
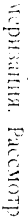
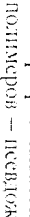
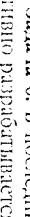
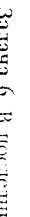
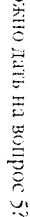
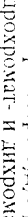
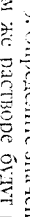
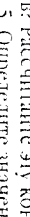
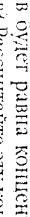
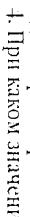
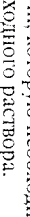
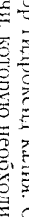
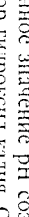
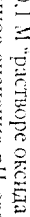
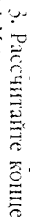
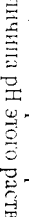
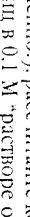
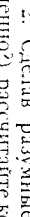
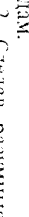
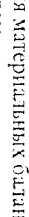
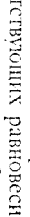
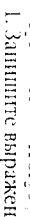
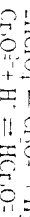
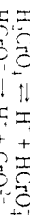
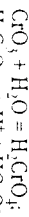
1. Какой металл входит в состав комплекса и как можно получить его безводный нитрат?
2. Какой растворитель использовался для перекристаллизации нитрата?
3. Установите состав комплекса и приведите его предположительную координационную формулу. Какое координационное число атома металла реализуется на валл в кристаллическом комплексе?
4. Предложите возможные причины появления воды в составе комплекса, если авторы работали (по их утверждению) с "тщательно осушенным растворителем".

5. Какова природа двух экзотермических процессов при термическом разложении комплекса? Приведите уравнение реакций разложения комплекса в инертной атмосфере и при нагревании над воздухом. Каков конечный продукт термического разложения?

6. Координация растворителя сопровождается низкочастотным смещением многих полос поглощения в его ИК-спектре. Наибольший сдвиг отвечает полосам в области 1100–1000 см^{-1} . Как вы думаете, каким колебаниям отвечают эти частоты?

Автор Ю.Н.Медведев

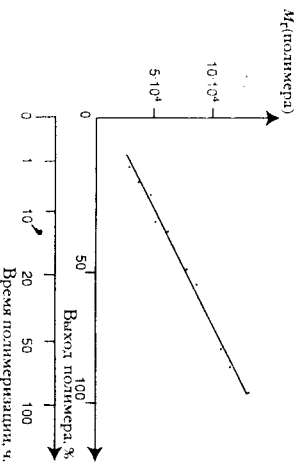
Задача 5. При растворении оксида хрома (VI) в воде имеют место следующие процессы:



ди) в присутствии инициатора I — фенилазотрифенилметана $\text{Ph}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{Ph}$, который при нагревании распадается на два радикала: активный $\text{R}^\bullet$ и неактивный $\text{X}^\bullet$.

Значения констант скорости элементарных реакций (в $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) при 80°C следующие:

$k(\text{R}^\bullet \text{M}) = 10^6$, $k(\text{M}_n \text{X}^\bullet) = 10^8$, $k(\text{R}^\bullet \text{R}^\bullet) = 10^9$, $k(\text{X}^\bullet \text{M}) \approx 0$, $k(\text{R}^\bullet \text{X}^\bullet) = 10^8$, $k(\text{M}_n \text{M}) = 10^5$, $k(\text{M}_n \text{M}_n) = 10^5$, $k(\text{R}^\bullet \text{M}_n) = 10^5$.



Концентрация инициатора $[\text{I}] = 10^{-2} \text{ моль/л}$ перIOD полураспада I (80°C) — 3 мин. Стационарные концентрации радикалов $[\text{R}^\bullet] = 10^{-11} \text{ моль/л}$, $[\text{M}] = [\text{X}^\bullet] = 10^{-6} \text{ моль/л}$. Плотность $d(\text{M}) = 1,0 \text{ г/см}^3$. Время между двумя актами роста цепи 10^{-1} с .

1. Напишите структурные формулы радикалов $\text{R}^\bullet$ и $\text{X}^\bullet$.
2. Опираясь на известные данные, приведённые в условии, выберите возможные реакции $\text{R}^\bullet$, $\text{X}^\bullet$ и продуктов их превращений в этой системе, определяющие процессы: а) инициирования, б) роста и в) окончания (образы) полимерных цепей. Какие из этих реакций кинетически протекающим при обычной полимеризации, а какие (и чем) отличаются?
3. Рассчитайте молекулярную массу полимера, получившегося при 100%-ной конверсии мономера, и сопоставьте результаты расчёта с экспериментом (см. график).
4. $[\text{M}]_0 = [\text{X}^\bullet]$. Докажите, что это не случайное совпадение.

• В скобках на первом месте регистрирующей радикал, на втором — молекула или радикал, с которым он реагирует. Например: $\text{R}^\bullet + \text{M} \xrightarrow{k_{\text{R}^\bullet \text{M}}} \text{RM}^\bullet$, $\text{RM}^\bullet + \text{M} \xrightarrow{k_{\text{RM}^\bullet \text{M}}} \text{RM}_2^\bullet$.

Примечание: реакция с способностью радикалов реагировать с M не зависит от n — числа звеньев (примитивная теория).

2. Предложите механизм превращения II $\rightarrow$ III.
Примечание: соединения VI и X реально

Примечание: соединения VI и X реально выделены в виде окта- и тетрагидрата соответственно.

Автор С.В.Дружинин

Задача 8. При длительном кипячении раствора, содержащего альбуминозу и соевую кисломолочную жидкость 1, несмешивавшаяся с водой. С ней могут быть проведены следующие превращения:

Кипячение **Г** со спиртовым раствором пидурексидла кална приволит к соли **Б** и произволитому широко распространённого вещества **Д**. Для **Д** возможны следующие превращения:

Задача 11. При взаимодействии 4,95 г галогенированного А (в масс. спектре А имеются два пика, отвечающих молекулярным ионам с разницей m/e в две единицы и соотношением интенсивностей 3 : 1) с 15,3 г газообразного соединения В, содержащего 31,1%

Амтор С.С. Чуранов

$$\begin{array}{l} 5 \\ + 6 \text{ (C}_{25}\text{H}_{20}\text{O)} \\ + 7 \text{ (C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5) \end{array}$$

1 имеет в ПМР спектре сигнал в области 10-11 м.д.;

реагент X содержит 20,14% азота;

вещество A_1 , в отличие от A_2 и A_3 , растворяется с растворами солей нитрата (II) с образованием красного осадка B. Соединения типа A_1 впервые были предложены Д.А. Чугаевым в качестве аналитических реагентов. A_2 имеет в ПМР-спектре четыре сигнала.

1. Установите формулы всех упомянутых в задании веществ.

Автор А.В.Синицкий

Задача 9. Газообразное вещество **X** было получено взаимодействием окисленного газа **A** (простое вещество) с солью **B** (содержит 31,84% металла **M**).

1. Напишите формулы веществ X, Y, Z и назовите продукты реакции.

3. Изменить уравнения реакций образования соединений X_2 и X_3 , которые будут получены.

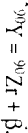
Асмолов Ю.А. Копирование

Жемовы (Б.С. и Г.А.)

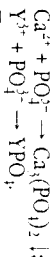
7.

РЕШЕНИЯ ОБЯЗАТЕЛЬНЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. 1. Поскольку итрий — β-излучатель (по условию), то при его распаде должен образоваться нуклид циркония-90:



2. В образце (молоко), несомненно, присутствует заметное количество кальция. На первой стадии осаждаются фосфаты кальция и итрия:



При последующем переосаждении гидроксидов в осадке остается только итрий, поскольку растворимость гидроксидов кальция намного выше. Условия оседания (аммиак без примеси карбоната аммония), концентрации и условия последующего отмывания осадка (много порций горячей дистиллированной воды) позволяют так, чтобы весь гидроксид кальция перешел в раствор:

$$\text{Y}^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Y}(\text{OH})_3$$

Такой ход анализа направлен на возможное полное разделение кальция и итрия.

3. Остаток гидроксидов итрия необходимо для определения химического выхода носителя итрия. Однако гидроксид итрия на воздухе (в процессе фильтрования, промывки, высушивания, взвешивания) может легко превратиться в карбонат:

$$\text{Y}(\text{OH})_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$$

Это приводит к тому, что весовая форма представляет собой смешанный гидроксид-карбонат итрия неизвестного состава $\text{mY}(\text{OH})_3 \cdot \text{mY}_2(\text{CO}_3)_3$. Такая неопределенность состава весовой формы недопустима, поскольку в этом случае невозможно рассчитать содержание в нем итрия.

Для преодоления этого итрий преводят в стандартную весовую форму — оксалат итрия:

$$\text{Y}^{3+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$$

4. Масса полученного оксалата итрия составляет

$$4,350 - 4,372 = 0,022 \text{ (г)}$$

$$\text{mY}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 = +42 \text{ г/моль}$$

В осадке содержится

$$2 \cdot 0,022 / 42 = 9,95 \cdot 10^{-5} \text{ (моль) итрия}$$

В начале анализа к образцу прибавили $0,21 \cdot 5,00 \cdot 10^{-3} = 6,30 \cdot 10^{-4}$ (моль) итрия.

В аликвоте 100,0 мл содержится

$$6,30 \cdot 10^{-4} \cdot 5 = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ (моль) итрия}$$

Множественный выход итрия равен

$$9,95 \cdot 10^{-5} / 1,26 \cdot 10^{-3} = 0,79, \text{ или } 79\%$$

5. За 6 ч с момента выделения итрия часть его распалась.

Активность осадка, содержащего итрий-90, на момент отсечения составляла:

$$I_0 = \frac{I}{\exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot t}{T_{1/2}}\right)} = \frac{5,2}{\exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot 6}{64,4}\right)} = 5,55 \text{ (Бк)}$$

Тогда активность исходной пробы молока по ^{90}Sr будет равна:

$$\frac{5,55 \cdot 5}{2 \cdot 0,79} = 17,6 \text{ (Бк/мл)}$$

6. Проверяют пробу на радиохимическую чистоту.

Так, активность неселективной мишени через 1,5 суток = 36 ч (т.е. всего через $36 + 6 = 42$ ч после разделения) должна быть следующей:

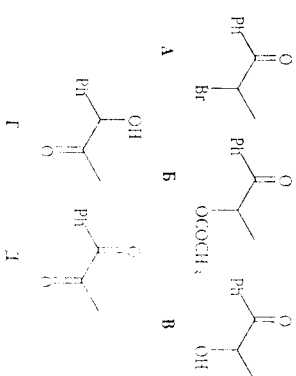
$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot 42}{64,4}\right) = 5,55 \cdot 0,634 = 3,52 \text{ (Бк)}$$

Если измеренная величина будет меньше расчитанной, то это свидетельствует о том, что в образце есть примеси нуклидов с периодом полураспада меньше, чем у итрия-90. Если же измеренное значение будет больше расчитанного, то в образце есть примеси нуклидов с большим, чем у итрия-90, периодом полураспада.

7. Нельзя применять эту методику для образцов, в которых не установилось равновесие между стронцием-90 и итрием-90.

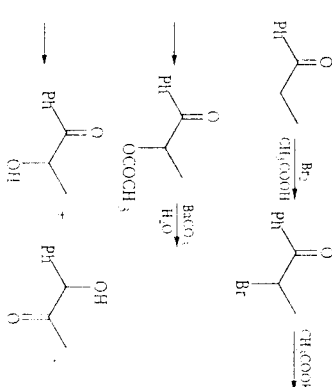
Анализ может искажать присутствие очень больших количеств кальция. На стадии разделения гидроксидов можно не полностью отмыть $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Это приведет к незначительному занижению химического выхода итрия, а следовательно, и к неверному результату.

Задача 2. 1. Соединения А — Д:

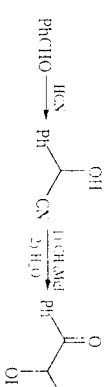


2. Бромирование фенилэтана в уксусной кислоте протекает только по α-положению, так как реакция идет через енольную форму кетона. При этом в случае бензилметилкетона эта реакция протекает по бензильному атому углерода, так как енольная форма за счет сопряжения двойной связи и бензильного кольца более устойчива.

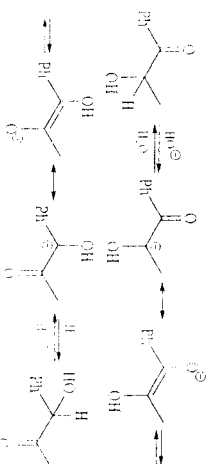
Протекает следующую превращения:



3. Образуется продукт В:

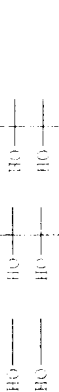


4. Проникходит изомеризация. Механизм этого процесса следующий:



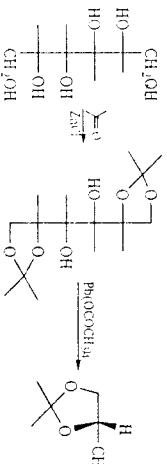
Задача 3. 1. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$

2. Простейшие формулы

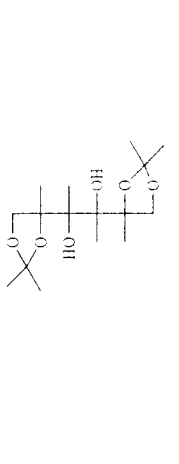


3. Для синтеза ацетонида В можно использовать только D-маннит (соединение В), т.е. конфигурации второго и пятого атомов углерода этого соединения и его ацетонида Г одинаковы. В случае использования D-сорбита образуется разнеческая форма ацетонида Глициринового альдегида, т.е. конфигурация указанных атомов углерода противоположна.

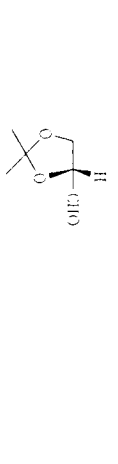
4. Протекает следующие превращения:



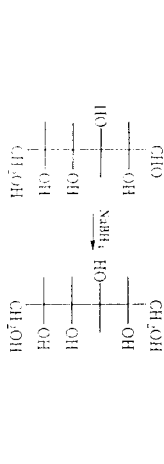
5. При действии ацетона образуется Г:



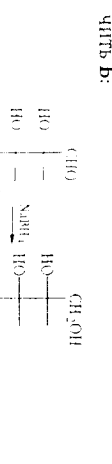
6. В конфигурации В:



7. Восстановлением D-глюкозы можно получить А:



Восстановлением D-маннозы можно получить В:



Задача 4. 1. При растворении в CSCl_2 протекает по-видимому, процесс разложения вещества **X**. Молярная масса газобразных продуктов разложения в начальный момент процесса равна 32 г/моль. Если это один газ, то это может быть кислород. Возможно, вещество **X** — оксид.

При растворении в воде образования газов не происходит. Одна из версий — вещество реагирует с водой с образованием стабильного продукта.

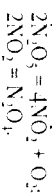
Если принять эту гипотезу, то можно определить, что молярная масса вещества **X** при молярном соотношении 1 : 1 равна примерно 108 г/моль.

С учетом того, что это может быть оксид, вещество **X** — оксид азота(V) N_2O_5 .

Крикоконические данные дают молярную массу продукта растворения примерно 66 г/моль. Это отчасти объясняется тем, что реальная степень диссоциации не равна 100%, а несколько меньше. В данном случае она составляет около 95%.

2. Оксид азота(V) в твердом состоянии имеет ионное строение. В узлах кристаллической решетки твердого N_2O_5 находятся ионы NO_2^+ и NO_3^- .

3. Разложение твердого N_2O_5 протекает следующим образом:



При 313 К газообразование продукта разложения будет протекать со скоростью трех веществ — NO_2 , N_2O_5 и O_2 .

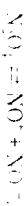
Из данных по плотности можно рассчитать, что средняя молярная масса этой смеси при 313 К равна 55,57 г/моль.

Тогда массовые доли компонентов при указанных условиях равны:

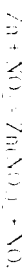


4. Жидкий N_2O_5 используется для получения безводных нитратов d-элементов (медь, цинк и др.). Безводные нитраты тяжелых металлов нельзя получить из соответствующих кристаллогидратов простым термическим или вакуумным высушиванием. Для полного удаления воды следует применять химические методы.

В жидком N_2O_5 устанавливается равновесие:



Например, медь и цинк растворяются в N_2O_5 с образованием соответствующих нитратов:



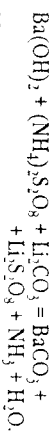
5. Два из продуктов разложения оксида азота(V) — NO_2 и N_2O_4 хорошо растворимы в четыреххлористом углероде, а третий, кислород, — очень плохо.

В начале процесса небольшие количества NO_2 и N_2O_4 полностью растворяются в CSCl_2 , и из раствора выделяется чистый кислород. По мере разложения растворяется CSCl_2 , насыщается NO_2 и N_2O_4 и они начинают выделяться в виде газов. По мере протекания процесса среди продуктов разложения все больше NO_2 и N_2O_4 .

Задача 5. 1. Молярное соотношение исходных веществ



т.е. могли протекать реакции:



Масса полученного вещества **B** = 0,542 г, что меньше



Таким образом, предположение может соответствовать действительности (то, что масса продукта меньше теоретически возможной массы, может быть связано не со 100%-ным выходом, если бы получился на оборот, то предположение следовало бы отбросить).

Условия получения **B** (серосодержащее вещество, подкисленный раствор хлорида бария) позволяют предположить, что **B** — BaSO_4 . Образование осадка BaSO_4 из раствора Γ указывает на то, что Γ — сульфат (сульфат лития? — не происходит его дальнейшего разложения). Тогда Δ — серная кислота (олеум, водный раствор или безводная кислота), **B** — пирисульфат (пирисульфат лития? или его кристаллогидрат, или дигидрат).

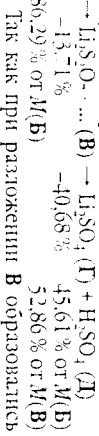
Проверка предположения.

При реакции $\text{Li}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$, из 1 моль или 109,94 г Γ образуется 1 моль или 233,40 г BaSO_4 .

Из 0,2122 г Γ образовалось 0,4505 г BaSO_4 , т.е. Γ — Li_2SO_4 .

Установив формулу **B**,

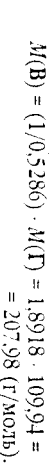
схема превращений может быть записана следующим образом:



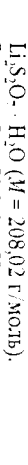
Так как при разложении **B** образовались

сульфат лития и серная кислота (ее раствор или раствор олеума), то **B** может представлять собой пирисульфат лития (с различным содержанием кристаллизационной воды).

Допустим, что вся потеря массы приходится на H_2SO_4 . Тогда:



Это соответствует



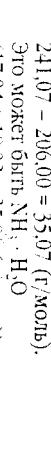
Значит, **B** — $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (моногидрат пирисульфата лития).

Установив формулу **B**,

Предположительно **B** — какой-то дигидрат $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

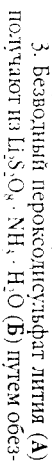
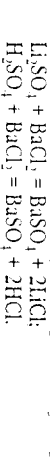
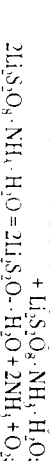
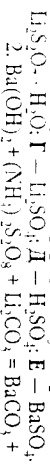


На продукты присоединения приходится:



Это может быть $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($17,04 + 18,02 = 35,06 \text{ (г/моль)}$).

Таким образом:



3. Безводный пероксодисульфат лития (**A**) получают из $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**B**) путем обезвоживания в вакууме при повышенной температуре. При прямом синтезе — негидризации пироксидов лития неустойчивой пероксодисерной кислотой — возможно получение моногидрата. Однако пероксодисульфат лития очень пироксидичен, из-за неустойчивости персульфат-иона термическая деструкция приводит к загромождению основного продукта пирисульфатом и сульфатом.

4. **A** — ионная решетка, в узлах Li^+ и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

B — ионная решетка, в узлах $[\text{Li}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$ и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

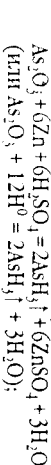
Структура пероксодисульфат-иона, две тетраэдрические SO_4 -группы связаны поперечным пероксидным связью.

(Задача составлена по статье, опубликованной в Хел. Журнала неорганической химии за 1998 г.)

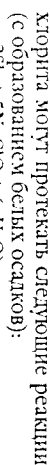
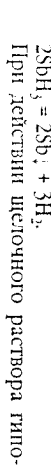
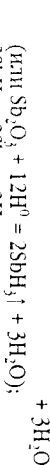
Задача 6. 1. Проводится анализ на мышьяк. Он основан на восстановлении соединений мышьяка ($\text{As}(\text{III})$ или $\text{As}(\text{V})$) атомарным водородом, образующимся при взаимодействии цинка с

кислотой, до арсина, его разложения на водород с образованием зеркала из метиллиневого мышьяка на холодной поверхности. Аналогичный эффект дают соединения сурьмы. Описанный способ анализа называется по имени его разработчиков (Марша — Берцеллуса).

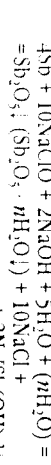
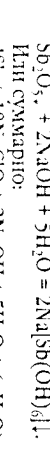
2. При наличии мышьяка могли протекать следующие реакции (вещество, которое в деструктивной литературе называют мышьяком ("отравлен мышьяком") на самом деле чаще всего представляло собой As_2O_3):



С сурьмой могли протекать следующие реакции:



При действии щелочного раствора гипохлорита могут протекать следующие реакции (с образованием безлужных оксидов):



3. Образование белого осадка при действии щелочного раствора гипохлорита на метиллиневое зеркало однозначно указывает на присутствие соединений сурьмы в налитке. В таком случае анализ на мышьяк становится недостоверным (образующийся арсенат натрия растворяется в воде).

Вывод: присутствие соединений сурьмы и, возможно, мышьяка.

4-5. Анализ на мышьяк по методу Гутцахта. Он основан на получении арсина и его реакции с бромидом ртути(II). В зависимости от длительности проведения анализа и количества мышьяка в растворе на импретнированной бромидом ртути(II) бумажке образуется желтое ($\text{H}_2\text{AsBr} \cdot 2\text{As}$), коричневое ($(\text{H}_2\text{AsBr})_2\text{As}$) или черное (HgAs_2) пятно (как раз об этом спрашивал Первый эксперт Второго).

$$\text{Me}^{n+} + n\text{I}^- \rightarrow \text{MeI}_n;$$
$$\text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{HCl} \uparrow$$

(Задача составлена по мотивам романа:
Марш Н. Занавес опускается. М.: Радуга, 1990.)

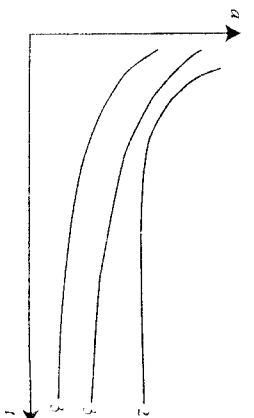
3. Ионизация $d\pi^2$ (на σ -связь $M-Cl$),
4. неспаренных электронов на d -орбиталях (на
связь $M-M$), свободных p -орбиталей (на π -связь
 $M-Cl$) (А).

Автор Л.М.Розинцев

$$M(\text{SFE}) = \frac{2100 \cdot 50.5 \cdot 24 \cdot 3600}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 0.693} = 2.2 \cdot 10^{-11} \text{ (MOLE/MIN)}$$

процессов перекристаллизации и диффузии радиоактивных атомов вглубь частиц твердой фазы, обусловленной повышенной дефектностью свежеприготовленных осадков.

5. Объем одной "молескыты":


$$S_{\text{CMO}} = \left(\frac{2.5}{1 + 10^{-0.1}} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 125 \right) \cdot 160 \cdot 10^{-4} \times \\ \times (2100 - 20 - 400 - 100) = 5.75 \cdot 10^5 \text{ (cm}^3/\text{s)} \\ \text{8. MOCHIO.}$$

Joseph K. H. Chen

$$\lg K_1 = 0.10 \cdot 2, 0.059 \cdot K_1 = 2.454$$
$$2. \text{ClO}^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{BrO}^- + \text{Cl}^-$$
$$0 = t^2 + 7t + 1 + C_0 + \tau^2 = 7t^2 + 7t + 1 + C_0 + \tau^2$$
[illegible]

Решения практических задач:

3. $\text{d}(\text{BrO}^-) / \text{d}t = k_1 c(\text{HBrO}) \cdot c(\text{OH}^-) - k_2 c(\text{HBrO}) \cdot c(\text{OH}^-) = k_2 c(\text{HClO}) \cdot c(\text{Br}^-) - k_3 c(\text{ClO}^-) \cdot c(\text{OH}^-) + k_4 c(\text{HClO}) \cdot c(\text{Br}^-) - c(\text{HClO}) = k_2 c(\text{ClO}^-) \cdot (k_1 c(\text{OH}^-) + k_2 c(\text{Br}^-))$, так как $k_{-1} \gg k_2$, то

$$\begin{aligned} \text{c}(\text{HClO}) &= b \cdot \text{c}(\text{ClO}) / (b + \text{c}(\text{OH}^-)) \\ \text{d}(\text{BrO}^-) \cdot \text{d}t &= \frac{b}{K_1} \cdot \frac{b}{K_2} \cdot \frac{b}{K_3} \cdot \text{c}(\text{ClO}) \cdot \\ &\quad \times \text{c}(\text{Br}^-) \cdot \text{c}(\text{OH}^-) = K_1 \cdot \frac{b}{K_2} \cdot \text{c}(\text{ClO}) \cdot \text{c}(\text{Br}^-) \cdot \text{c}(\text{OH}^-) \\ &\quad + K_2 = \lambda \cdot \text{c}(\text{OH}^-) / K_3 \cdot \text{c}(\text{ClO}) + \text{c}(\text{Br}^-) \end{aligned}$$

$$K = K_a/K_b = 3.6 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)},$$

$$K_b = 8 \cdot 10^{-10} / 3.6 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 2.22 \cdot 10^{-10} \text{ (г/г)},$$

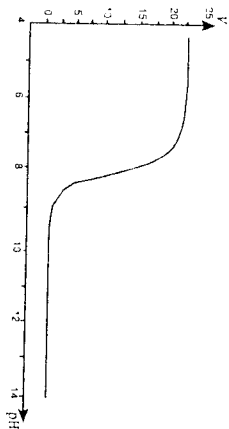
$$5. [\text{ClO}^-] = c(\text{ClO}^-) \cdot K_b / (K_a + [\text{H}^+]),$$

$$V = K_a \cdot K_b \cdot K_c \cdot c(\text{ClO}^-) \cdot c(\text{Br}^-) / (K_a + [\text{H}^+]) \cdot [\text{OH}^-],$$

$$V = K_a \cdot K_b \cdot c(\text{ClO}^-) / (K_a + K_b [\text{OH}^-]) =$$

$$= 2.22 \cdot 10^{-7} / (10^{-6} + 2.78 [\text{OH}^-]).$$

pH	4	5	-	9	11	14
V	22.1	22.1	17.4	0.772	7.99 · 10 ⁻⁹	7.99 · 10 ⁻¹⁰



Авторы Е.Н.Шев, Г.М.Рожинцев

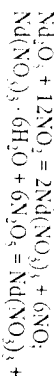
Задача 4.1. Формулу комплекса можно представить в виде $\text{Me}_x(\text{NO}_3)_y \cdot \text{Z}_n$, где Z — растворитель. Записав выражения для массовых долей металла и нитрат-иона, выразим через них молярную массу комплекса и получим:

$$x \cdot A(\text{Me}) / M = 0.266, y \cdot 62 / M = 0.343,$$

$$\text{откуда } A(\text{Me}) = 48.07 \cdot y / x.$$

Обычно нитратные комплексы одноатомные, т.е. $x = 1$, тогда $A(\text{Me}) = 48.07 \cdot y$. Единственно приемлемый вариант при $y = 3$, что $\text{Me} = \text{Nd}$ ($A = 144$).

Получение $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$:



2. Молярная масса комплекса составляет $A(\text{Nd}) \cdot 0.266 = 542$ (г/моль). Так как первый эндотермический эффект потерей одной молекулы растворителя, то молярная масса $M(\text{Z}) = 542 \cdot 0.612 = 88$ (г/моль). Молекула комплекса содержит всего 542 · 0.177/12 = 8 атомов углерода. Очевидно, что все 8 атомов углерода не могут войти в состав одной молекулы Z , в этом случае $M(\text{Z}) > 88$ (8 · 12 = 96). Также не исключен вариант с четырьмя молекулами растворителя, каждая из которых содержит 2 атома углерода (получается 4 · 2 · 12 = 96, или $\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{H}_2$). Остается вариант, в соответствии с которым в состав комплекса входит 2 молекулы растворителя, каждая из

которых содержат 4 атома углерода. В этом случае на все остальные элементы приходится 88 - 4 · 12 = 40 (г/моль). Наиболее разумное сочетание — 2 атома кислорода и 8 атомов водорода. Итак, состав растворителя — $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. С учетом швейцарского строения, это 1,4-диоксан.

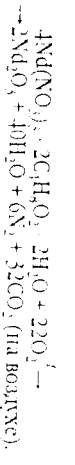
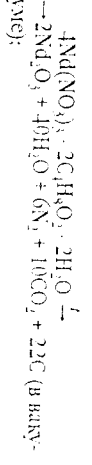
3. На воду приходится 542 - 144 - 3 · 62 - 2 · 88 = 36 (г/моль), что отвечает двум молекулам H_2O .

Состав комплекса: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Координационная формула (с учетом легкости опущения одной молекулы диоксана): $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

Координационное число атома Nd равно 9 (за счет 6 атомов кислорода от трех бидентатных нитрат-ионов, 2 атома кислорода от двух молекул воды и 1 атом кислорода от одной молекулы диоксана).

4. Даже "практически осушенный" диоксан (а он очень гигроскопичен) содержит обычно до 0.1% воды — это примерно 0.05 М раствор воды в диоксане. С учетом растворимости нитрата неодима в диоксане (около 10^{-2} М) состав кристаллов неодимового диоксана.

5. На самом деле, при 200 °С имеют место несколько эффектов, в том числе и эндотермических, связанных с разрывом многих связей и начатом разложением нитрат-ионов. Однако мощный экзотермический эффект окисления диоксана нитрат-ионами перекрывает все остальные. При нагревании комплекса в инертной атмосфере окислителя (нитрат-ионов) не хватает для полного окисления всей органики, а при нагревании на воздухе весь углерод сгорает до углекислого газа:



Конечный продукт термолитиза — оксид неодима (в первом случае загрязнен сажей). Последний высокотемпературный эффект может быть связан с кристаллизацией оксида неодима.

6. Наибольшин сдвиг обычно претерпевают частоты колебаний связей, действующих в координации. Диоксан координируется атомом кислорода, поэтому обуславливаемые частоты могут относиться к идентичным колебаниям

вм (около 1100 см^{-1}) и деформационным (около 900 см^{-1}) колебаниями связей во фрагменте $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

Автор Ю.Н.Мельников

Задача 5.1. Константы равновесия:

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCrO}_4^-] / [\text{H}_2\text{CrO}_4] = 1.20; \quad (1)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}] / [\text{HCrO}_4^-] = 3.16 \cdot 10^{-7}; \quad (2)$$

$$K_3 = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{H}_2\text{CrO}_4] = 3.1; \quad (3)$$

$$K_4 = [\text{HCrO}_4^-] / [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1.17; \quad (4)$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCrO}_4^-];$$

3. (а) Для нахождения $[\text{HCrO}_4^-]$ выразим концентрации всех других частей через $[\text{HCrO}_4^-]$ используя выражения 1-4 и подставим их в (5):

$$[\text{HCrO}_4^-] = 1.2 \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.16 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{HCrO}_4^-] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3.1 \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CrO}_4] / [\text{H}^+];$$

$$c = 2,7 \cdot 10^{-6} + 3,41 \cdot 10^{-2} + 1,01 \cdot 10^{-4} +$$

$$+ 2,34 \cdot 10^{-2} + 2,396 \cdot 10^{-6} = 0,0996 \approx 0,1.$$

(е) Концентрацию ионов калия найдем из уравнения баланса заряда:

$$[\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{CrO}_4^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{HCr}_2\text{O}_7^-] +$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{K}^+], \quad [\text{K}^+] = 0,0995 \text{ M};$$

$$m(\text{KOH}) = 56 \cdot 0,0995 \cdot 0,1 = 0,5577 \text{ г};$$

$$4. \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^-, \quad K = 1/K_3$$

$$2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+, \quad K = K_3$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+, \quad K = K_3/K_3 =$$

$$K = [\text{CrO}_4^{2-}]^2[\text{H}^+]^2 / [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3,02 \cdot 10^{-15},$$

так как $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{CrO}_4^{2-}]$, то $[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 3,02 \cdot 10^{-15}$.

Для дальнейших расчетов понадобится уравнение, связывающее $[\text{CrO}_4^{2-}]$ и $[\text{H}^+]$ с кон-

центрацией CrO_3 (см. ответ 3б):

$$(6,62 \cdot 10^{14}[\text{H}^+]^2 + 7,74 \cdot 10^{11}[\text{H}^+]) \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]^2 +$$

$$+ (2,64 \cdot 10^6[\text{H}^+] + 3,16 \cdot 10^9[\text{H}^+] + 1) \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] - 0,1 = 0,$$

$$[\text{H}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 3,02 \cdot 10^{-15}.$$

Решение системы уравнений приводит к квадратному уравнению:

$$0,1[\text{H}^+]^2 - 9,54 \cdot 10^{-10}[\text{H}^+] - 9,06 \cdot 10^{-15} = 0,$$

откуда $[\text{H}^+] = 3,52 \cdot 10^{-7}$, или $\text{pH} = 6,45$.

Искомые концентрации $[\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] =$

$$= 3,02 \cdot 10^{-15} / (3,52 \cdot 10^{-7})^2 = 0,0244 \text{ M}.$$

5. С учетом равенства $[\text{HCrO}_4^-] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ из формулы (4) найдем искомые concentra-

ции:

$$K_3 = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{HCrO}_4^-] = 1 / [\text{HCrO}_4^-] = 33,1;$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1/33,1 = 0,0302.$$

Найденную концентрацию гидрохромат-нона подставим в уравнение, связывающее концентрацию $[\text{HCrO}_4^-]$, $[\text{H}^+]$ и $c(\text{CrO}_3)$ (см. от-

вет 3б):

$$(66,2 + 77,46[\text{H}^+]) \cdot 0,0302 + ([\text{H}^+]/1,2 + 1 +$$

$$+ 3,16 \cdot 10^{-7}[\text{H}^+]) \cdot 0,0303 - 0,1 = 0,$$

$$0,0959[\text{H}^+] = 9,4 \cdot 10^{-3},$$

$$[\text{H}^+] = 0,098, \text{ или } \text{pH} = 1,01.$$

Полученный ответ не единственный. Если теперь найденную концентрацию гидрохромат-ионов подставить в уравнение, связывающее концентрацию $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ и $[\text{H}^+]$ (см. ответ 3г):

$$[\text{H}^+]0,174/6,9 + 1 \cdot 0,174/5,75 + 5,5 \cdot 10^{-8} \times$$

$$\times 0,174/[\text{H}^+] + 2 \cdot 0,0302 + 3,4 \cdot 0,0302 \cdot [\text{H}^+] - 0,1 = 0,$$

$$\text{то получим квадратное уравнение:}$$

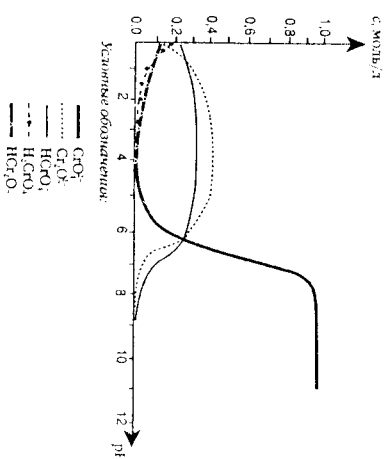
$$96[\text{H}^+]^2 - 9,6[\text{H}^+] + 9,6 \cdot 10^{-6} = 0,$$

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-6}, \text{ pH} = 6,00.$$

Следовательно, равенство концентраций гидрохромат- и гидрохромат-ионов имеет место при двух значениях pH: 1 и 6.

Для того, чтобы лучше ориентироваться в этой задаче, приводем диаграмму, связывающую концентрацию различных частиц с величи-

чиной pH раствора при общей концентрации CrO_3 0,1 M.



Автор Ю.Н.Мельникова

Задача 6.1. $X^* = \text{Ph}_3\text{C}^+$. Тогда $R^* = \text{N}=\text{N}-\text{Ph}$ (показано методом ЭПР). Возможно, частично $\text{N}=\text{N}-\text{Ph} \rightarrow \text{N}_2 + \text{Ph}^+$. Оба варианта проявятся.

2. Для выбора возможных дальнейших реакций необходимо сравнить их скорости.

Иницирование

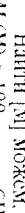
$$R^* + M \xrightarrow{k_{\text{кр}M}} M_1^*$$

$$r(R^*M) = k(R^*M)[R^*][M] =$$

$$= 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{с} \cdot 10^{-11} \text{ л/моль} \cdot 10^{-1} \text{ л/моль} =$$

$$= 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

Найти $[M]$ можем, зная $d(M) = 0,95 \text{ г/см}^3$ и $M(M) = 100$,



где $M - \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OC}-\text{OCH}_3$.

Отсюда $[M] = 9,5 \text{ моль/л} \approx 10 \text{ моль/л}$.

Скорости других реакций, в которые вступает M , много меньше. Это означает реакцию иницирования.

Из-за $k(X^*M) = 0$ второй радикал, образующийся при распаде **I**, в инициировании не участвует. При обычных способах инициирования образуются два активных радикала, и оба они участвуют в инициировании.

Еще одно важное отличие: инциатор быстро распадается ($t_{1/2} = 3 \text{ мин}$) и инициирование за счет реакции R^* с M происходит только в начале процесса, тогда, как процесс полимеризации длится несколько суток (см. график на с. 33). В обычной радикальной полимеризации инциатор распадается медленно и существует в системе на протяжении всего процесса.

Рост цепи — обычный: $M_1^* + (n-1)M \rightarrow M_n^*$.

Обрыв цепи

Сравним скорости возможных реакций обрыва:

$$M_n^* + R^* \rightarrow M_nR, \quad r(M_nR) = k(M_nR), \quad [M_nR] =$$

$$= 10^{-8} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

$$M_n^* + M_n^* \rightarrow M_{n+n}^*, \quad r(M_{n+n}^*) =$$

$$= 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

$$= k(M_n^*M_n^*) \cdot [M_n^*]^2 = 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

$$= k(M_n^*X^*) \cdot [M_n^*][X^*] =$$

$$= 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

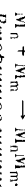
Реально обрыв цепи происходит только по реакции радикала роста цепи M_n^* с X^* . В обычной радикальной полимеризации подобный обрыв не происходит путем бимолекулярного обрыва радикалов роста:

$$M_n^* + M_m^* \rightarrow M_{n+m}^*$$

Вторичное иницирование

То, что обычным набором реакций все не заканчивается — очевидно. Иницирование за счет распада **I** длится минуты. Цепь даже до полной длины в 10^3 звеньев (см. график) росла бы $10^3 \cdot 10^{-4} \text{ с} = 0,1 \text{ с}$. А полимеризация идет сутками.

При обрыве $M_n^* + X^*$ образуется полимер, несущий на конце трифенилметильную группу:



Нетрудно догадаться, что конечная связь должна быть непрочной (гексафенилэтан диссоциирует на радикалы уже при комнатной температуре). Поэтому реакция обрыва обратима:

$$M_n^* + X^* \rightleftharpoons M_nX$$

Это ключ к пониманию всего процесса. При диссоциации снова образуется радикал роста, полимеризация продолжается до следующего акта обрыва и так — многократно, но нечерпая мономера. Цепь периодически "проявляется" — растет, потом "засыпает" — обрывается (это принято терминологически).

3. Каждый радикал R^* рождает свою цепь — радикал M_1^* . Поэтому число цепей (их концентрация) равно концентрации **I**. При 100%-ной конверсии 10 моль мономера (1 л) дают 10^{-2} моль полимера. Отсюда число звеньев $10 \cdot 10^3 = 10^5$, а молекулярная масса полимера — 10^5 , что соответствует эксперименту.

4. Число радикалов X^* равно числу радикалов R^* , а следовательно, и M_1^* . Исчезают M_n^* и

X^* также поровну. Поэтому всегда $[M_n^*] = [X^*]$.

5. Скорость реакции гибели двух активных радикалов очень велика и определяется скоростью их диффузии. Диффузия объемных радикалов M_n^* и M_m^* происходит достаточно медленно. Но если один из них мал ($M_m^* = X^*$), то он диффундирует быстро и скорость обрыва оказывается много выше. Принципы флорин справятся только для достаточно больших значений n ($n > 10$).

6. Все цепи по окончании процесса находятся в одном состоянии. Если расторгнуть полимер в другом мономере и нагреть — цепи проснутся и процесс продолжится. Получим блок-сополимер.

Дополнения для любознательных

Броме возможности получения блок-сополимера, процесс неэквивалентной полимеризации позволяет легко получить полимеры заранее заданной степени полимеризации, существенно более однородные по молекулярному весу. Действительно, все цепи стартуют почти одновременно и растут в одинаковых условиях. При обычной полимеризации цепи возникают и гибнут на протяжении всего процесса, т.е. в условиях разной вязкости (а следовательно, и скорости обрыва), разной концентрации инициатора и мономера (они расходуются в ходе реакции). Поэтому они очень неоднородны по длине.

Сколько раз просыпается цепь за время процесса? Из данных задачи это можно оценить. Для начала полимеризации (когда $[M] = 10$):

$$\text{Длина цепи} = \frac{\text{Средняя скорость роста}}{\text{Скорость обрыва}} = \frac{k(R^*M)[R^*][M]}{k(M_n^*X^*)[X^*]} = 100.$$

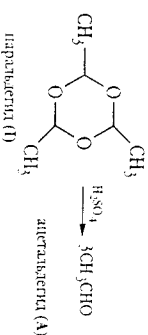
От одного акта обрыва до другого цепь подрастает (в начале процесса) на 100 звеньев. Водострует она $100 \cdot 10^{-4} \text{ с} = 10^{-2} \text{ с}$, а затем снова засыпает (с увеличением мономера длина нарастающей цепи (ее называем ступенькой) падает. Таким образом, число ступенек (при длине цепи 10^5 звеньев) — несколько десятков, следовательно, период сна длится несколько часов.

Стационарные концентрации радикалов R^* и $[M_1^*]$ привнесены в условия, легко рассчитать, опираясь на приведенные стационарные концентрации скорости прихода радикалов равна скорости их распада. Убедитесь в этом самостоятельно, подставив данные задачи в уравнение, что дает $[R^*] = 10^{-11} \text{ л/моль}$, а следовательно, по формуле $k(R^*M)$ и $k(M_n^*X^*)$ найдем стационарные значения $[M_1^*]$ и $[X^*]$.

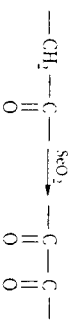
Автор Ю.Н.Мельникова

Задача 7. Молярная масса газа **A** равна $22 \cdot 2 = 44$ г/моль. Эту молярную массу имеют CO_2 , N_2O , C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, C_2H_6 . В состав вещества **A** может входить только углерод, водород и кислород, поэтому не подходит оксид азота (I) и фтористый азот. Заметим, что вещество **I** формально является примером **A**: $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3 \equiv (\text{C}_2\text{H}_2\text{O})_2$.

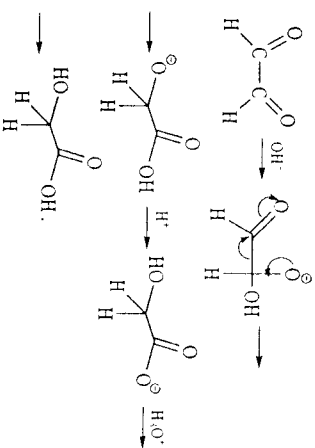
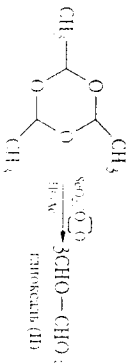
Принимая во внимание тот факт, что **A** — единственный продукт реакции, логично предположить, что формула **A** — $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$. Существование вещества с такой формулой — ацетальдегид и этиленоксид. Последний не подходит под условие задачи, так как не образует тримера. Таким образом, **A** — ацетальдегид ($T_{\text{кип}} = 20,8^\circ\text{C}$), а **I** — его тример (парацетилен):



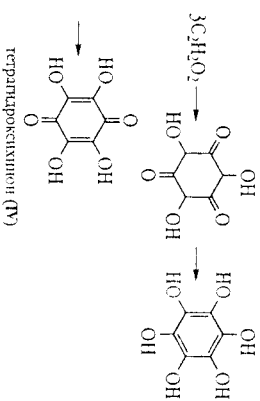
Длочки селена в органическом синтезе часто используются для окисления α -водородных атомов альдегидов и кетонов до 1,2-дикарбонильных соединений:



Так как реакция окисления **I** протекает в присутствии уксусной кислоты, в реакционной смеси будет находиться ацетальдегид, который, собственно, и вступает в реакцию с диоксидом селена, равновесие тример $\rightleftharpoons$ мономера будет смещаться вправо. Таким образом, вещество **II** — это гликоаль, что согласуется с его окраской (гликоаль и его производные окрашены, как правило, в желтый цвет) и ПМР спектром (один сигнал). Молекула гликоаля не содержит α -водородных атомов и поэтому под действием крепкой щелочи гликоаль будет вступать в реакцию Канницзаро (диспропорционирование с образованием спирта и соли соответствующей кислоты), которая, судя по образуемому продукту, протекает внутримолекулярно. Итак, вещество **III** — гликолевая кислота:

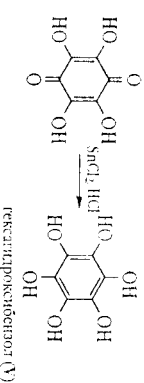


Изменение количественного состава C_6 — C_{10} позволяет предположить, что при превращении гликоаля в вещество **IV** скорее всего конденсируются три молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ с образованием $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_9$, которое дальше окисляется кислородом воздуха в $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_9$. Можно предположить следующую схему:

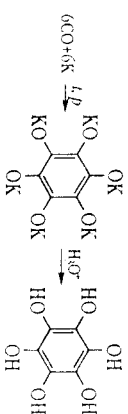


Структура тетрагидрооксихинона согласуется с данными ПМР спектра: он имеет один сигнал.

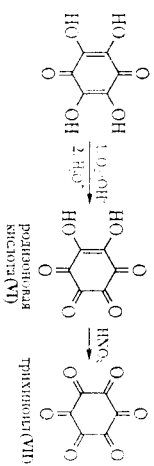
V — продукт восстановления тетрагидрооксихинона (IV) — имеет в ПМР и ЯМР спектрах один сигнал, т.е. все атомы углерода и водорода в нем эквивалентны. Очевидно, **V** — гексагидрооксibenzoат:



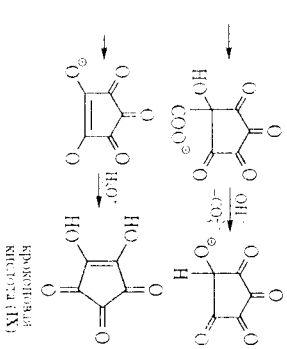
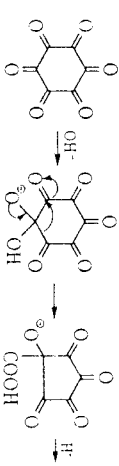
Молярная масса газа **B** равна $14 \cdot 2 = 28$ г/моль. Это может быть либо этилен, либо оксид углерода (II). Из них только CO будет образовывать кислородо-содержащий продукт при взаимодействии с металлическим калием:



Вещество **VII** — продукт окисления тетрагидрооксихинона (IV) — имеет простейшую формулу C_6O_9 . Поскольку **IV** содержит шесть атомов углерода, формула **VII** — C_6O_9 — симметричное соединение, имеющее в спектре ЯМР для ^{13}C один сигнал. Очевидно, это гексакетоксигексан (трихинон). Соединение **VI** — промежуточный продукт окисления тетрагидрооксихинона — имеет в спектре ПМР один сигнал. Это соединение обладает ярко выраженным названием — родизоновая кислота:

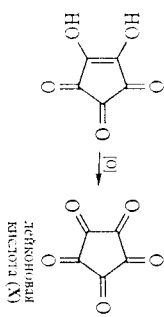


При действии на трихинон (VII) щелочи происходит бензиловый перегруппировка и декарбоксилирование. При этом образуется так называемая кроконовая кислота (IX) — соединение, аналогичное родизоновой кислоте (VI):

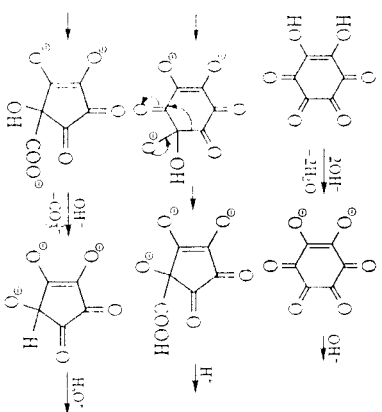


Действительно, **IX** имеет в спектре ПМР один сигнал. Окисление ее дает **X**, которое имеет простейшую формулу C_6O_9 , содержит

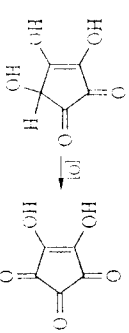
пять атомов углерода и обладает симметричным строением (один сигнал в спектре ЯМР для ^{13}C). Очевидно, оно имеет строение пентакетоксипентана (привиденное название — дейконовая кислота):



Бензиловый перегруппировка родизоновой кислоты (VI) протекает аналогично перегруппировке в трихиноне (VII) и приводит к дитрихороконовой кислоте (VIII):

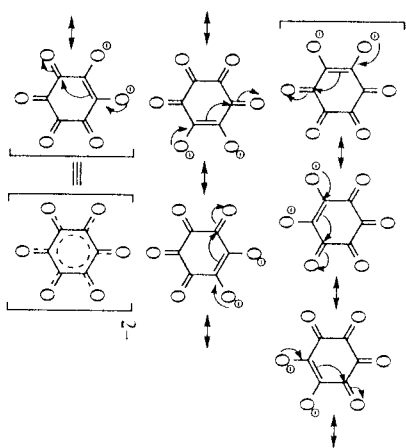


Дитрихороконовая (VIII) кислота при окислении дает кроконовую (IX):

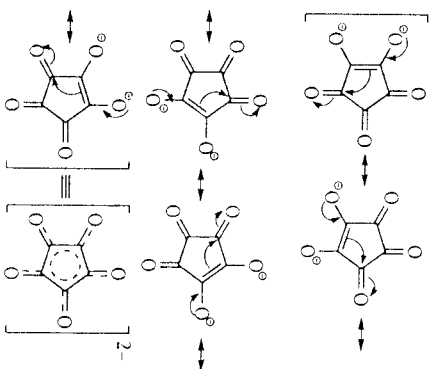


Калиевые соли родизоновой и кроконовой кислот имеют в спектре ЯМР для ^{13}C один сигнал. Действительно, все атомы углерода в них

эквиваленты. Это происходит из-за делокализации заряда (мезомерия):



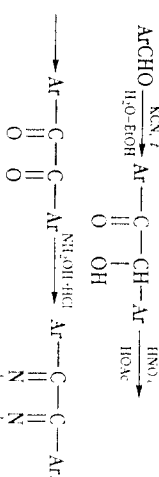
Строение родизонат- и кроконат-ионов наиболее полно можно представить симметричными структурами:



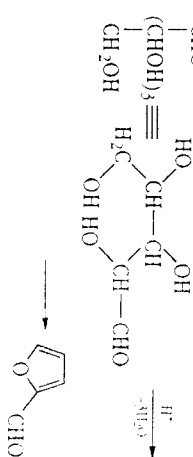
Автор С.В.Дружинин

Задача 8.1. Д.А.Чуаев впервые предложил использовать диметилпиноксим для качественного и количественного определения элементов в том числе никси, который образует с диметилпиноксимом красный осадок диметилпиноксима никси. Позже им были исследованы свойства других α -диоксимов и возможность их использования в качестве аналитических реагентов. Практически все α -диоксимы да-

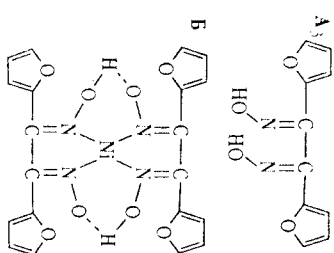
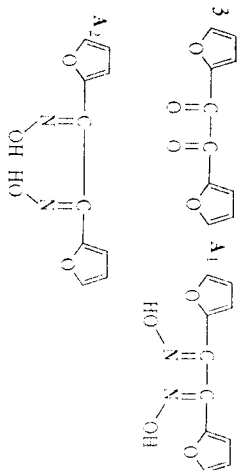
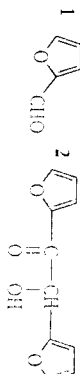
ют красные осадки с солями никси(II), т.е. В — α -диоксимы никси. α -Диоксимы существуют в виде трех изомеров: *син*-, *анти*- и *амфи*-. Из них устойчивые хелатные комплексы образуют только *син*-изомер (*син*-изомер вообще не образует комплексов, тогда как *амфи*-изомер дает крайне неустойчивые соединения), т.е. А₁ — анти-изомер неизвестного α -диоксима. Скорее всего X — оксимироний агент, а соединение 3 — 1,2-дикетон. В расчете на один атом азота молярная масса X равна $14/0,2014 = 69,5$ г/моль, откуда X — $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Условия превращения 1 в 2 совпадают с условиями бензозиноновой конденсации:



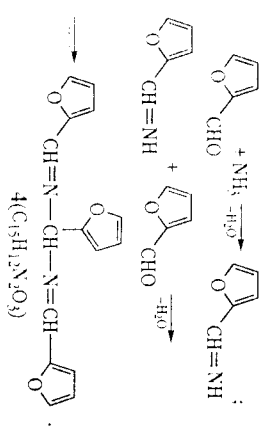
Действительно, согласно ПМР спектру, соединение 1 является альдегидом (сигнал в области 10–11 м.д.). Альдегид был получен из дильонтозы при кипячении с соляной кислотой. Известно, что дегидратация дильонтозы под действием минеральных кислот приводит к фуфуролу:



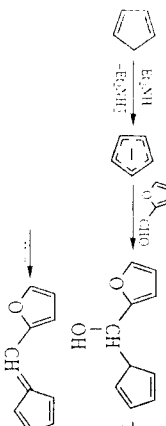
Таким образом:



Из молекулярной формулы соединения 4 следует, что оно получается при взаимодействии двух молекул алмакса с тремя молекулами фуфурола. Реакция протекает по схеме:



Взаимодействие фуфурола с пиктопенталином происходит следующим образом:

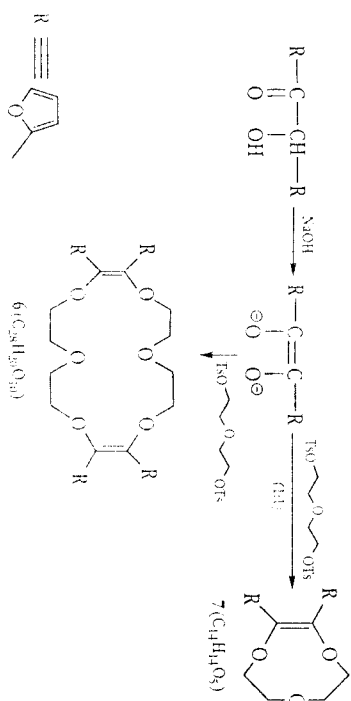
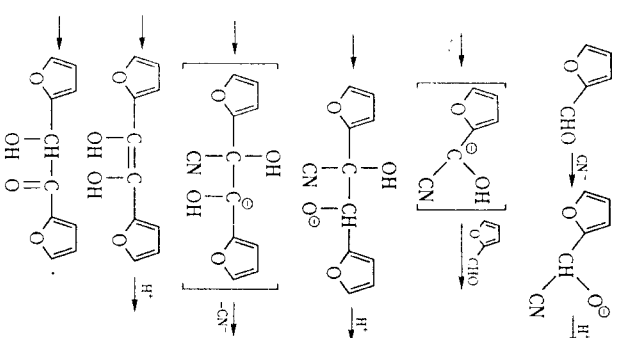


3. Крупн-эфир обладает высокой комплексообразующей способностью (координируют ион металла атомами кислорода). При этом ион металла входит в полость крупн-эфира. Размер полости в 18-крупн-6 (вещество 6) хорошо подходит к размерам иона бария, тогда как в 6-крупн-3 (вещество 7) размер полости мал и ион бария туда не помещается.

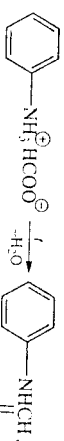
Автор Д.В.Синицкий

Вещество 6 растворяет сульфат бария. Составляя формулы продуктов, не трудно догадаться, что 6 и 7 — это крупн-эфир (схему см. ниже).

2. Механизм бензозиноновой конденсации:



кислотой, при нагревании превращается в N-формилин:



Амтор С.С. Чуриков

Задача 11.1. Первое и самое простое — нахождение **В**. Исходя из условий газообразности и содержания азота можно предположить следующие формулы — $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ и CH_3NO . Последний вариант быстро заводит в тупик. Правильным является первый, так как конечное соединение **X** имеет только один тип протонов, как мы увидим дальше, это однозначно оставляет выбор на первом варианте.

Растворив в воде смесь — галогениды диметиламина. Массу смеси находим по разности: $m(\text{В}) = 4,95 + 15,3 - 8,5 = 11,75$ (г). В осадке при действии Ag^+ оказывается хлорид, бромид или иодид (в простейшем случае индифферентное вещество), тогда как в осадке полученном при действии Pb^{2+} должен присутствовать еще и фторид (этого требует значительного большого масса осадка с Pb^{2+}). Из данных масс-спектров однозначно определяется присутствие одного атома хлора в **A**.

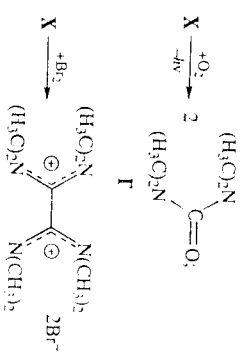
Далее составляем такую систему уравнений (масса осадков увеличиваем вдвое, X_1 — количество галогенида, X_2 — количество фторидов, **A** — атомная масса неизвестного галогенида, эквивалентные массы диметиламина, сербора и свинца равны соответственно 46, 108 и 103,5):

$$\begin{cases} \text{X}_1 \cdot (A + 46) + \text{X}_2 \cdot (46 + 19) = 11,5 \\ \text{X}_1 \cdot (A + 103,5) + \text{X}_2 \cdot (103,5 + 19) > 21 \\ \text{X}_1 \cdot (A + 108) = 6,1 \end{cases}$$

Система решается перебором **A** для трех галогенов. Единственное решение — Cl ($\text{X}_1 = 0,0125$ моль, $\text{X}_2 = 0,1275$ моль, $\text{X}_1 : \text{X}_2 = 1:10$). Молярная масса **A** в пересчете на 1 атом Cl : $M = 4,95/0,0125 = 116,5$ г/моль. Простейшая структура **A** — $\text{F}_3\text{C}=\text{CFCl}$. Количество $(\text{CH}_3)_2\text{NH} = 15,3/45 = 8 \cdot 0,0125$. Из этих данных предположим **X**:



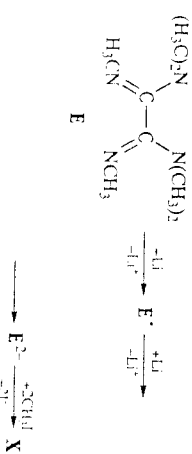
Эта структура согласуется с данными ЯМР-спектроскопии. Далее реакции окисления и бромирования:



Д

2. В силу высокой электронодонорной способности диметиламинотип **X** — сильный донор электронов, поэтому легко образует дикатион. Потенциалы ионизации **X** близки к таковым для щелочноземельных металлов, поэтому **X** реагирует даже с водой в кислой среде с образованием дикатиона, правда, водород при этом не выделяется за счет самовосстановления.

3. Схема, являющаяся разветвленной следующей:



Е — гексаметиламин шавелевой кислоты. При гидролизе дает метиламин, диметиламин и шавелевую кислоту (или их соли в зависимости от среды, в которой проводился гидролиз). **Е'** — черный анион-радикал. **Е''** (точнее **Ж**) — красный дианон.

4. Масс-спектр соединения **A** объясняется следующим образом. Фтор состоит на 100% из ^{19}F , углерод — на 99% из ^{12}C , тогда как Cl — на 75% из ^{35}Cl и на 25% из ^{37}Cl , поэтому наиболее интенсивными будут пики молекулярных ионов $\text{C}_2\text{F}_3^{35}\text{Cl}$ и $\text{C}_2\text{F}_3^{37}\text{Cl}$ с соотношением интенсивности 3:1.

Авторы О.В. Яков, Ю.А. Устинов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ТУР

Рекомендации участникам

Вам предстоит работа с кислотами, основаниями и другими химическими реактивами — будьте осторожны и внимательны!

Рекомендация. В перерывах между работой привнесите в порядок рабочее место и посуду — они понадобятся вам в последующих экспериментах.

Вы вправе изменить все методики по своему усмотрению. Главное — правильно ответить на поставленные вопросы.

Рекомендация. Все необходимые вычисления проводить на обратной стороне листа. Это позволит выявить допущенные вами ошибки в вычислениях, а значит, считать выполненную вами экспериментальную работу верной.

Замечание. Возможно, что для исследования вам будут предложены растворы с отщепленными от указанных в методиках концентрациями — просто пересчитайте объемы растворов на новые.

Справочные данные

АТОМНЫЕ МАССЫ			
C	12,01	Mn	54,94
Cu	63,54	N	14,01
H	1,01	Na	23,0
I	126,9	O	16,0
K	39,1	S	32,06

Произведения растворимости

Cu_2O	$3 \cdot 10^{-8}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
CuOH_2	$2,2 \cdot 10^{-20}$

Константы устойчивости комплексных ионов

	[gK]	[gK']	[gK'']	[gK''']	[gK''']
$\text{Cu}^{2+} \cdot \text{NH}_3$	5,99	7,33	10,06	12,03	11,43
$\text{Cu}^{2+} \cdot \text{OH}_2$	6,7	10,3			8,9

Экспериментальная работа

Лист 1

Вам предлагается синтезировать некое соединение **X** по предложенной ниже методике, определить его состав и некоторые физико-химические параметры.

Синтез вещества **X**

Методика

На листочках фильтровальной бумаги взвешивают 5,0 г медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и 11,0 г оксалата калия ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). В стаканчики на 50 и 100 мл наливают 15 мл и 60 мл дистиллированной воды соответственно. Воду доводят на плитке до кипения и растворяют при помешивании навески (медный купорос — в 15 мл воды, оксалат калия — в 60 мл). Медленно при перемешивании вливают раствор медного купороса в стаканчик с раствором оксалата калия. Оставшуюся на воздухе, кристаллизуют, помещивая. Офильтровывают на стеклянном фильтре. Промывают два раза минимальным количеством воды, затем диетонном. Тщательно сушат на фильтре и переносят в заранее взвешенный бюкс.

Лист 2

Опишите цветные переходы растворов на каждой стадии синтеза.

1. Масса полученного продукта;
2. Цвет продукта;
3. Предположите состав полученного соединения.

4. Напишите уравнения основных реакций, происходящих в растворе.
5. Предложите способ количественного определения в полученном соединении:

- а) иона меди;
- б) оксалат-иона.

После сдачи ответов на задание листа 2 участник получает листы 3 и 4.

Лист 3

Нижне приводятся методики, позволяющие анализировать состав соединений **X**.

Навеска около 3,5 г соединения **X**, взятая с максимальной точностью, переносится в мер-

ную колбу на 250 мл, добавляется 15 мл 25%-ного раствора аммиака, растворяется и доводится до метки водой.

Определение количества оксалат-иона

Методика

Отбирают aliquоту приготовленного раствора X 20,0 мл (два раза по 10,0 мл) и переносят в колбу для титрования, постепенно добавляя 10 мл 2,5 М раствора H_2SO_4 , затем медленно титруют 0,04 М раствором перманганата калия, подложив под колбу лист белой бумаги для лучшего наблюдения изменения окраски. Дотитровывают раствор, добавляя раствор перманганата по каплям до появления устойчивого бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 с.

Рекомендую. В начале титрования добавить несколько капель раствора перманганата калия и дождаться полного исчезновения окраски.

Определение количества ионов меди

Методика

В раствор, полученный после перманганатометрического титрования, добавляют 1,5–2 г KI, оставляют стоять 5 мин в затемненном месте под часовым стеклом (фильтровальной бумагой). Титруют 0,1 М раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски, добавляют 2–5 мл 0,5%-ного раствора крахмала и дотитровывают до исчезновения синей окраски.

Лист 4

1. Масса навески X, для приготовления раствора:

Результаты титрования

	$V(\text{KMnO}_4)$, мл	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл
1	1	
2	2	
3	3	

2. Зачем и почему рекомендуется в начале перманганатометрии добавлять несколько капель раствора перманганата калия?

3. Молярная масса X из перманганатометрии:

4. Молярная масса X из титрования меди:

5. Какому из полученных значений можно больше доверять? Почему?

6. Формула X –

7. Название X –

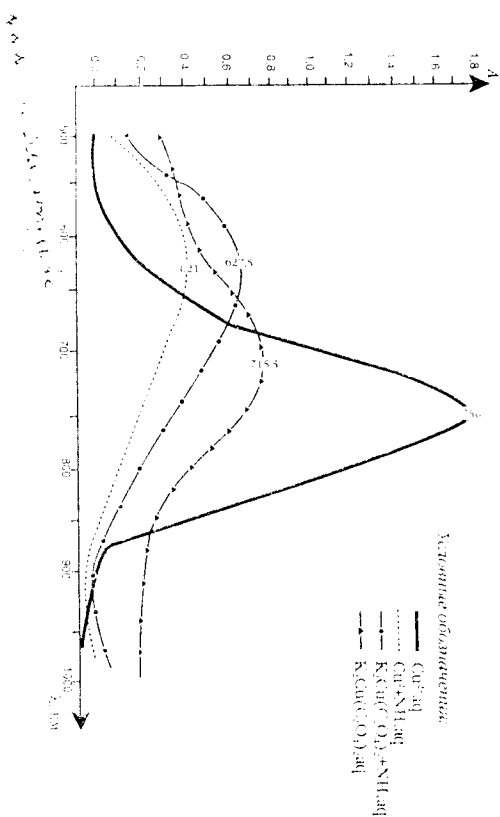
8. Уравнение реакции объемного анализа:

После сдачи ответов на задание листа 4 участник получает лист 5.

Лист 5

1. Укажите размерность поглощения A (adsorption). Предложите объяснение смещения максимумов для каждого спектра по сравнению с Cu^{2+} иф.

2. Рассчитайте объем воды, которую необходимо добавить к aliquоте 20,0 мл приготовленного раствора соединения X чтобы начать выпадать осадок $\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.



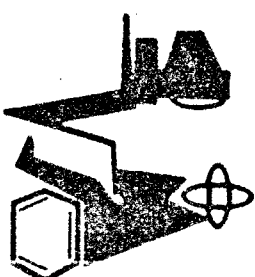
12

**XXXIV Международная Менделеевская
олимпиада школьников по химии**

2-10 мая 2000 г.



Азербайджанская Республика, Баку



***I теоретический тур
Задания***

*Стремится к свету те, кто видит свет
Невидящим дороги к свету нет.
Мирза Шафи Вазех.*

**Москва
2000**

Задача № 1.

В настоящее время при разведке нефтяных месторождений широко применяется метод нейтронного каротажа. При использовании этого метода в скважину опускают источник нейтронов и счетчик ионизирующего, в частности гамма-излучения. Нейтронный источник представляет собой ампулу, содержащую бериллий и радий – радий-бериллиевый источник или бериллий и полоний – полоний-бериллиевый источник. При распаде изотопа $^{226}_{88}\text{Ra}$ образуется изотоп $^{222}_{86}\text{Rn}$, а при распаде изотопа $^{210}_{84}\text{Po}$ – изотоп $^{206}_{82}\text{Pb}$. И тот и другой источник генерирует, так называемые “быстрые” нейтроны, т.е. нейтроны, обладающие высокой энергией. Такие нейтроны захватываются ядрами различных элементов с гораздо меньшей вероятностью, чем “медленные”, или тепловые нейтроны с низкой энергией.

В местах расположения пластов, насыщенных нефтью, регистрируемая счетчиками ионизирующего излучения радиоактивность значительно возрастает.

Нуклиды $^{226}_{88}\text{Ra}$ и $^{210}_{84}\text{Po}$ находятся в радиоактивном ряду, родоначальником которого является один из изотопов урана: $^{234}_{92}\text{U}$, $^{235}_{92}\text{U}$, $^{238}_{92}\text{U}$.

Вопросы:

1. Приведите уравнение ядерной реакции, происходящей в источнике нейтронов.
2. Объясните, почему регистрируемая радиоактивность в местах расположения нефтеносных слоев заметно возрастает.
3. Можно ли с помощью метода нейтронного каротажа отпичить нефтеносные пласты от пластов, насыщенных водой? Ответ мотивируйте.
4. В ряду какого из изотопов урана находится нуклиды $^{226}_{88}\text{Ra}$, $^{210}_{84}\text{Po}$? Ответ обоснуйте. Учтите, что при распаде урана до радия и полония испускаются как α -, так и β -частицы.
5. Кем были открыты радий и полоний?
6. Почему полоний получили такое название?

Задача № 2.

Два вещества реагируют между собой при комнатной температуре с образованием газа, который широко используется в органическом синтезе. Если ту же реакцию проводить при температуре 600 °С, то образуется смесь двух газов со средней молярной массой 9 г/моль. С одним из газов, содержащихся в этой смеси, связывают возникновение на Земле

парникового эффекта. Установлено, что атмосфера Венеры состоит в основном из этого же газа.

Вопросы:

1. Установите качественный и количественный состав (молярные или объемные доли) смеси двух газов.
2. Укажите причины возникновения и проявления парникового эффекта.
3. К каким глобальным последствиям может привести усиление парникового эффекта?
4. Какой газ выделяется, если реакцию проводить при комнатной температуре?
5. Приведите уравнения всех химических реакций, упомянутых в условии задачи, а также уравнение реакции получения одного из реагентов.
6. Приведите несколько (не более 5) наиболее важных с Вашей точки зрения веществ и реакций их получения, исходя из состава газов, полученных по обеим реакциям.

Задача № 3.

В Азербайджане в значительных количествах встречаются залежи минерала алунита (вблизи г. Гянджа). Алунит кристаллизуется в тригональной сингонии, однако оторванные кристаллы алунита очень редки. В природе он обычно встречается в виде тонкозернистых плотных или рыхлых, а иногда волокнистых агрегатов. Минерал бесцветен, но часть его из-за наличия примесей бывает с сероватым, желтоватым или красноватым оттенком. Минерал при нагревании не плавится, но его масса при прокаливании уменьшается. Он растворяется при нагревании в растворах кислот (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) и в растворах щелочей (NaOH , KOH).

Для анализа минерала бесцветный образец массой 1,000 г растворили в 20%-ной соляной кислоте, при этом не наблюдалось газовыделения. К полученному раствору добавили избыток раствора хлорида бария, что привело к выпадению белого осадка, масса которого составила 1,127 г. Обработка фильтрата избытком раствора аммиака до щелочной реакции привела также к выпадению белого осадка, который был отфильтрован и прокален. Масса остатка составила 0,370 г.

При растворении образца минерала в кислотах после охлаждения раствора образуются бесцветные октаэдрические кристаллы, масса которых близка к массе исходной навески минерала. Кристаллы,

отделенные от раствора, при нагревании плавятся при $92,5^{\circ}\text{C}$, дальнейшее нагревание приводит к образованию белого твердого вещества, потеря массы при этом составляет 45,6%.

Вопросы:

1. Определите состав алуниита.
2. Напишите уравнения химических реакций, использованных для анализа.
3. Предложите пути переработки алуниита (состав химических соединений и уравнения реакций их получения – не более **2**)

Задача № 4.

“Полученные по всем этим реакциям соли имеют самый разнообразный внешний вид, цвет и вкус, растворимость в воде – словом, для них нельзя найти что-либо общее в свойствах, но происхождение их общее; все они – продукты замещения родорода металлом или гидроксидов оснований кислотными остатками.” *Б.Н. Менделеев, “Курс общей химии (неорганической)”, Госхимтехиздат, 1933.*

Вопросы:

1. Приведите по одному примеру солей (химические формулы)
 - а) сладких на вкус;
 - б) кислых;
 - в) горьких;
 - г) соленых;
 - д) безвкусных.
2. Приведите по одному примеру солей (химические формулы)
 - а) красных;
 - б) оранжевых;
 - в) желтых;
 - г) зеленых;
 - д) голубых;
 - е) синих;
 - ж) фиолетовых;
 - з) бесцветных (белых).
3. Приведите пример соли, жидкой при стандартных условиях (формула).
4. Какими солями Вы могли бы воспользоваться утром до завтрака (два примера, формулы)?

5. Приведите примеры солей (химические формулы), которые при термическом разложении образуют:
 - а) металлы (три примера с уравнениями реакций);
 - б) только газы без твердого остатка (один пример с уравнением реакции);
 - в) только газообразные простые вещества (один пример с уравнением реакции);
 - г) простое вещество и воду (один пример с уравнением реакции).

6. Приведите по одному примеру солей (химические формулы), которые при растворении в воде образуют:
 - а) раствор сильной кислоты (уравнение реакции);
 - б) раствор двух сильных кислот (уравнение реакции).

Задача № 5

Наиболее экономичным методом получения ацетальдегида в промышленности в настоящее время является так называемый Вакер-процесс – прямое окисление этилена кислородом воздуха в водном растворе в присутствии каталитических количеств PdCl_2 и CuCl_2 . Достоинством этого процесса являются простота его технологического оформления, высокий выход (до 95%), а также соответствие современным экологическим требованиям.

Установлено, что в отсутствие PdCl_2 альдегид не образуется. В отсутствие CuCl_2 образуется количество альдегида, эквивалентное количеству соли палладия, после чего реакция останавливается независимо от того, присутствует или отсутствует кислород.

Вопросы:

1. Напишите суммарные молекулярные уравнения этого процесса и двух других промышленных или лабораторных способов получения уксусного альдегида.
2. Предложите последовательность реакций (в форме уравнений), объясняющих образование ацетальдегида в этой каталитической системе.
3. Какие соединения могут образоваться в условиях Вакер-процесса из гомологов этилена?

Задача № 6

*Венков готовых нам земля не дарит,
из сорванных цветов венки плетут.
Мирра Шафи Вазех "Диррика"*

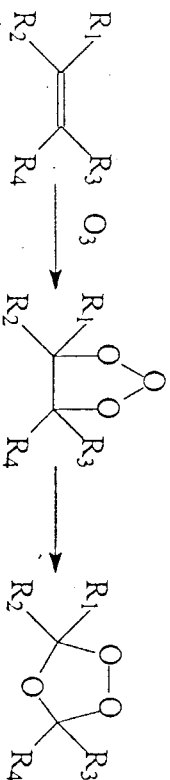
Синтетические полимеры широко используются в промышленности, быту и медицине.

Вопросы:

1. Приведите схемы промышленного синтеза на базе природного сырья следующих полимеров:
а) полиэтилена; б) поливинилхлорида; в) полиметилметакрилата; г) поливинилового спирта.
2. Объясните, почему на канистрах, банках и бутылках из полиэтилена часто имеется надпись-предупреждение «не для пищевых продуктов».
3. Какие из названных полимеров находят применение в медицине и с какой целью?
4. Органические вещества при высоких температурах разлагаются. Обсудите и изобразите схему превращения названных полимеров при сильном нагревании.
5. Кратко укажите недостатки (экологическую опасность) изделий, изготовленных с использованием данных полимеров.

Задача № 7

При действии озона на олефины первоначально образуется неустойчивый моль-озонид, который быстро перегруппировывается в истинный озонид.



Соединение А - бесцветная жидкость, 1 моль которой способен присоединить 2 моля NaHSO_3 с образованием вещества Н. Из продуктов взаимодействия А с гипохлоритом натрия можно выделить кислоту К, дальнейшее окисление которой приводит к образованию вещества В и

плавневой кислоты. При действии озона на А образуется озонид С, который при восстановительном гидролизе дает вещества В и Д. В спектре ПМР соединения Д имеется 2 сигнала с отношением интегральных интенсивностей 3:1. Вещество А может быть получено непосредственно из В в присутствии катализатора.

Вопросы:

1. Напишите структурные формулы указанных веществ.
2. Предложите возможную структуру вещества Е, изомерного А, взаимодействие которого с озоном и последующий гидролиз приводит к тем же продуктам, что и для А.

Задача № 8

Вещество Х называют «протонной губкой». Один из лучших методов его получения, предложенный профессором А.Ф.Пожарским из Ростовского университета, состоит в обработке 1,8-динитронафталина избытком йодистого метила и КОН в растворе диметилсульфоксида. Х выделяют из реакционной смеси в виде бесцветных кристаллов. По данным элементного анализа содержание азота в этом веществе составляет 13,07%.

Х является чрезвычайно сильным основанием по первой ступени в водных растворах по сравнению с ароматическими и даже алифатическими аминами ($\text{pK}_{\text{a}}(\text{X}) = 1.99$, в то время как $\text{pK}_{\text{a}}(1,8\text{-динитронафталина}) = 9.39$ и $\text{pK}_{\text{a}}(\text{диметилamina}) = 3.27$), и чрезвычайно слабым основанием по второй ступени $\text{pK}_{\text{a}}(\text{X}) = 23.0$.

Протонирование аминов - очень быстрый процесс, но кинетическое исследование показывает, что Х протонируется более чем в 10 раз медленнее, чем 1,8-динитронафтин.

Вопросы:

1. Напишите формулу «протонной губки» Х.
2. Объясните, чем могут быть вызваны ее чрезвычайно сильные основные свойства по первой ступени и чрезвычайно слабые - по второй.
3. Объясните, почему Х относительно медленно протонируется.
4. Рассчитайте отношение концентраций ионов XH_2^{2+} и XH^+ в насыщенном водном растворе «протонной губки» ($c_0 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) при 25 °С.

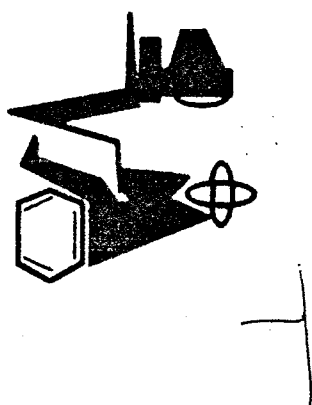
Все константы даны при 25 °С.

181

**XXXIV Международная Менделеевская
Олимпиада школьников по химии**

2-10 мая 2000 г.

Азербайджанская Республика, Баку



I теоретический тур
Решения

*Стремится к свету те, кто видит свет
Неувядающим дорогам к свету нет.
Мирза Шафи Вазех.*

**Москва
2000**

Задача № 1.

Авторы Сычев Ю.Н., Шарцман В.Е.

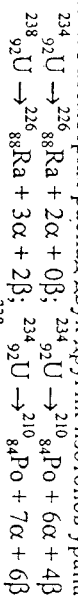
1. При радиоактивном распаде как радия, так и полония уменьшается массовое число, причем на 4 единицы. Это всегда связано с испусканием α -частицы — ядер атомов He. Тогда можно записать уравнение ядерной реакции, протекающей в источнике нейтронов:



2. Нефть содержит большое количество легких ядер — ядер атомов водорода, которые играют роль замедлителей нейтронов. При взаимодействии "быстрых" нейтронов с этими ядрами нейтроны интенсивно рассеиваются, теряют энергию и становятся "тепловыми". Тепловые нейтроны поглощаются ядрами элементов, входящими в состав породы, окружающей скважину. После захвата ядром нейтрона последнее испускает γ -квант, который и регистрируется датчиком. Таким образом, с увеличением числа тепловых нейтронов растет и регистрируемая радиоактивность.

3. Можно. Вода, как и нефть, является замедлителем нейтронов (см. п.2). Но в воде, как правильно, в заметных количествах могут быть растворены неорганические соли, например, NaCl. Ядра атомов натрия и хлора эффективно захватывают тепловые нейтроны. Поэтому в водоносном слое появляется дополнительное количество γ -квантов по сравнению с нефтеносным слоем.

4. Изотоп ${}^{235}_{92}\text{U}$ можно отбросить сразу, так как разность между массовыми числами изотопов урана и радия, урана и полония должна быть кратна 4. Рассмотрим распад двух других изотопов урана:



Т.о., условно удовлетворяет изотоп ${}^{238}_{92}\text{U}$.

5. Супругами Пьером и Марией Кюри.

6. Полоний назван так в честь Польши. Мария Кюри-Склодовская родом из Польши.

Задача № 2.

Авторы Сычев Ю.Н., Шарцман В.Е.

1. Очевидно, что один из газов в смеси — CO_2 , $M_1 = 44$ г/моль. Именно с ростом его концентрации в земной атмосфере связывают усиление парникового эффекта. Наконец, именно CO_2 составляет, в основном, атмосферу Венеры. Тогда второй газ должен иметь молярную массу меньше 9 г/моль. Это может быть только водород (гелий химически инертен). Тогда можно записать:

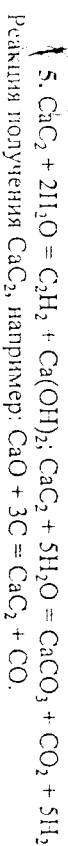
$$M = 44\varphi(\text{CO}_2) + 2[1 - \varphi(\text{CO}_2)] = 9.$$

$$\text{Отсюда } \varphi(\text{CO}_2) = 1/6 \quad \varphi(\text{H}_2) = 5/6 \quad \text{и} \quad \nu(\text{H}_2) : \nu(\text{CO}_2) = 5 : 1.$$

2. Световая энергия проникает через атмосферу, поглощается поверхностью Земли, преобразуется в тепловую энергию и излучается в виде ИК-излучения, которое поглощается углекислым газом и нагревает атмосферу в целом.

3. С усилением парникового эффекта общее потепление климата может стать столь значительным, что это, в частности, может привести к усилению таяния льдов, повышению уровня мирового океана и затоплению значительной части суши на земном шаре.

4. Газ, который выделяется и широко используется в органическом синтезе, скорее всего неперелетный углеводород. С другой стороны, карбиды некоторых металлов реагируют с водой при повышенной температуре с выделением CO_2 и H_2 . Тогда искомым газ — ацетилен.



6. Возможные варианты:

- а) ацетилен $\rightarrow$ ацетальдегид $\rightarrow$ уксусная кислота (реакция Кучерова);
- б) ацетилен $\rightarrow$ этилен $\rightarrow$ дивинил $\rightarrow$ каучук;
- в) ацетилен $\rightarrow$ хлорвинил $\rightarrow$ п. полихлорвинил;
- г) ацетилен $\rightarrow$ винилацетилен $\rightarrow$ хлоропрен $\rightarrow$ каучук;
- д) ацетилен $\rightarrow$ акрилонитрил $\rightarrow$ полиакрилонитрил;
- е) ацетилен $\rightarrow$ ароматические производные;
- ж) фотосинтез ($6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 3\text{O}_2$).

Задача № 3. 0

Автор Зайцев А.А.

1. Осадок из солянокислого раствора может быть сульфатом бария. Его количество составляет v (BaSO_4) = $1,127 : 233,3 = 4,83 \cdot 10^{-3}$ (моль). Остаток прокаливания — оксид, а осадок — гидроксид амфотерного металла, не образующего прочих комплексов в водных растворах с аммиаком. Таким металлом может быть алюминий, тогда состав оксида — Al_2O_3 , его количество составляет v (Al_2O_3) = $0,370 : 101,96 = 3,63 \cdot 10^{-3}$ (моль). Тогда соотношение $\text{Al} : \text{SO}_4^{2-} = 2 \times 3,63 \cdot 10^{-3} : 4,83 \cdot 10^{-3} = 1,5 : 1 = 3 : 2$.

Прозрачные октаэдрические кристаллы, выпадающие при охлаждении кислых растворов минералов, могут быть квасцами $\text{M}^I\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Тогда, из потери массы при дегидратации можно оценить атомную массу второго катиона: $0,456 = 12 \times 18 / (x + 435)$; $x = 38,6$ (что может соответствовать калию $A_r = 39$).

По содержанию сульфат-ионов (или алюминия) можно определить "молярную массу" (массу формульной единицы) минерала:

$$1 - 96 \times 4,83 \cdot 10^{-3}$$

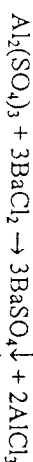
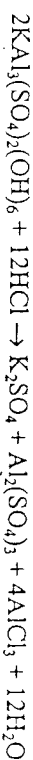
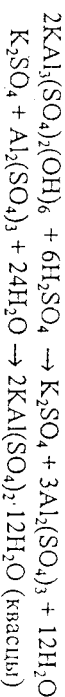
$$x - 2 \times 96$$

$$x = 2 : 0,00483 = 414$$

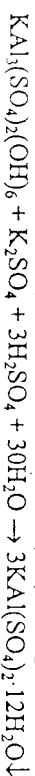
$M_r(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 474$, следовательно в минерале соотношение $\text{K} : \text{Al} = 1 : 3$ (при большем содержании калия масса квасцов могла бы значительно превышать массу навески минерала).

Тогда масса оставшегося неопределенным аниона составит $414 - 39 - 3 \times 27 - 2 \times 96 = 102$. Если анионы однозарядны, то $M_r = 17$ (OH^-), если двухзарядны — 34, трехзарядны — 51. Наиболее вероятный результат — OH^- . Тогда состав минерала — $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

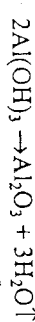
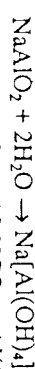
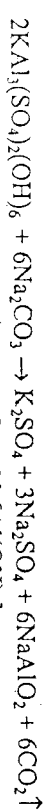
2.



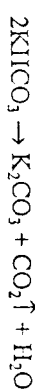
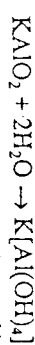
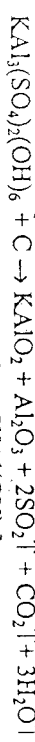
3. а) получение алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:



б) получение окиси алюминия (глинозема) Al_2O_3 :



в) получение поташа K_2CO_3 , гидрокарбоната калия KHCO_3 и серной кислоты H_2SO_4 :



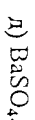
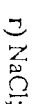
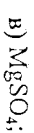
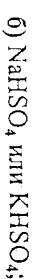
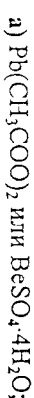
г) получение гидроксида калия KOH :



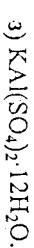
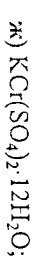
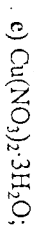
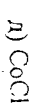
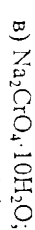
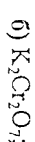
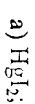
Задача № 4.

Автор Пиркулев Н.Ш.

1. Например:



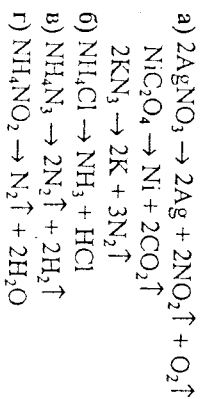
2. Например:



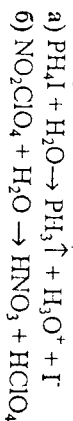
3. Например, стеарат калия — $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK}$ (жидкое мыло).

4. Например, мыло — $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$, зубная паста — CaCO_3 .

5. Например:



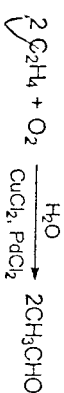
6. Например:



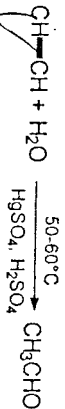
Задача № 5

Автор Бельх З.Д.

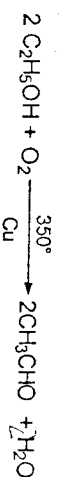
1. Ацетальдегид в Вакер-процессе получают по уравнению:



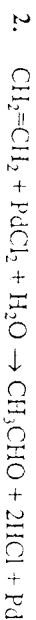
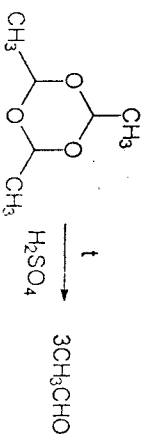
Другими способами получения ацетальдегида могут быть гидратация ацетилена (реакция Кучерова):



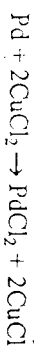
или окисление этанола:



В лаборатории необходимым для синтеза ацетальдегида обычно получают дегидримеризацией его циклического тримера - парвальдегида:



На этом этапе ни O_2 ни $CuCl_2$ не участвуют.



(регенерация катализатора окислением)



(регенерация $CuCl_2$)

3. Теоретически из гомологов этилена могут получаться как альдегиды, так и кетоны. Но в случае, когда возможно образование и альдегида и кетона, образуется кетон с небольшой примесью альдегида.

Задача № 6

Автор Чураков С. С.

1. а) Полиэтилен получают полимеризацией этилена, которую можно осуществлять каталитически или по свободнорадикальному цепному механизму:



В свою очередь этилен в больших количествах получают глубоким крекингом легких фракций нефти.

б) Поливинилхлорид получают полимеризацией винилхлорида:



Существует несколько методов получения винилхлорида. Самый старый из них, который практически не используется в промышленности, - гидрохлорирование ацетилена:



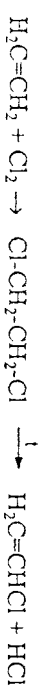
Ацетилен можно получить из карбида кальция:



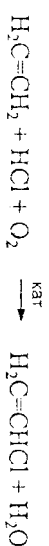
Или пиролизом метана в электрической дуге:



Основные количества винилхлорида сейчас получают из этилена. Первоначально этилен хлорируют до 1,2-дихлорэтана, а затем при высокой температуре отщепляют HCl:



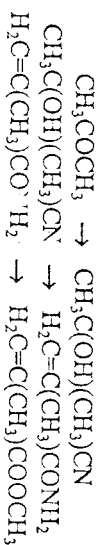
HCl снова используют в процессе для окислительного хлорирования этилена, которое осуществляется каталитически при высокой температуре:



в) Полиметилметакрилат (органическое стекло) получают радикальной полимеризацией метилового эфира метакриловой (2-метилпропеновой) кислоты:



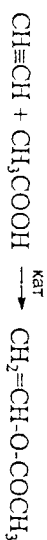
Необходимый мономер в промышленности получают из ацетона и синильной кислоты через стадию амида метакриловой кислоты:



г) Поливиниловый спирт (ПВС) получают полимеризацией мономера невозможно, поскольку виниловый спирт нестабилен и быстро изомеризуется в ацетальдегид. ПВС получают гидролизом поливинилацетата, который в свою очередь получается радикальной полимеризацией винилацетата:



Винилацетат получают присоединением уксусной кислоты к ацетилену:

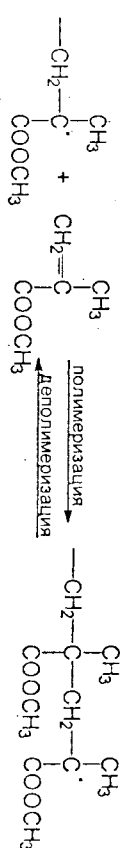


2. При переработке полимеров для придания им определенных физических свойств, например, пластичности и ударопрочности, в состав материала вводятся пластификаторы, такие как дибутил- или диоктилфталаты.

Кроме того, в синтетических полимерах могут содержаться остатки мономеров, катализаторов, инициаторов и других низкомолекулярных соединений. Они могут экстрагироваться жирами, водой и другими компонентами пищи, что может приводить к отравлениям.

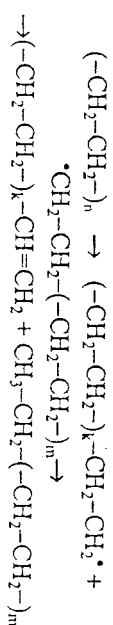
3. Полиметилметакрилат – органическое стекло. Вследствие своей высокой прозрачности, легкости механической обработки и высокой устойчивости (резистентности) к жидкостям организма этот полимер находит широкое применение для изготовления искусственных хрусталиков для имплантации в глаза, а также и для изготовления жестких контактных линз. Полиэтилен находит широкое применение для изготовления многих изделий медицинского назначения (тара для лекарств, канюльниц, гибких соединительных трубок). Поливиниловый спирт водорастворим и нетоксичен. Он используется в качестве связующего при изготовлении лекарств. Водный раствор – в качестве заменителя плазмы крови наряду с поливинилпирролидоном

4. Из трех названных полимеров реакции денополимеризации будет подвергаться только полиметилметакрилат. Реакция полимеризации метилметакрилата обратима:



Легкость разрыва углерод-углеродных связей в цепочке объясняется тем, что при таком разрыве образуется достаточно устойчивый радикальный центр с третьим атомом углерода, стабильность которого дополнительно повышается за счет участия в делокализации спинной плотности карбонильной группы $>\text{C}=\text{O}$

Термическое разложение полиэтилена протекает при высоких температурах по схеме крекинг-процесса углеводородов нефти. При этом образуется смесь алканов и алкенов.



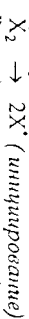
При нагревании поливинилхлорида до высоких температур происходит отщепление HCl и образование двойных связей в основной цепи

Поливиниловый спирт при нагревании аналогичным образом отщепляет воду.

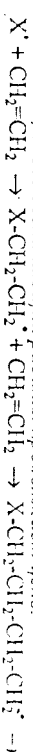
5. Изделия из большинства полимерных материалов очень медленно разрушаются в почвах и природных водах, что приводит к накоплению мусора в почвах, озерах и морях. Все названные полимеры горючи и огнеопасны в противоположном отношении. При горении изделий из поливинилхлорида будут образовываться ядовитые HCl и SOCl_2 , а также хлордиоксины, что представляет особую опасность при пожарах. Неключением из названных полимеров является ПВС. Он экологически безвреден.

Сведения для любознательных:

1. Радикальная полимеризация относится к числу цепных свободнорадикальных процессов. Она начинается стабильной инициацией, в которой генерируются активные радикалы. Обычно они образуются за счет распада молекулы-инициатора, чаще всего перекиси, или гидроперекиси:



В стадии роста цепи радикал $\text{X}^\cdot$ присоединяется к неперекисной соседней цепи, вновь возникающий радикал продолжает цепь:



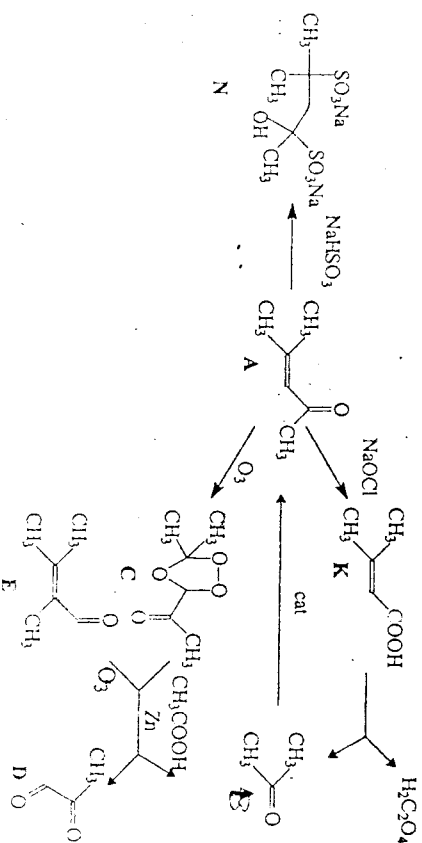
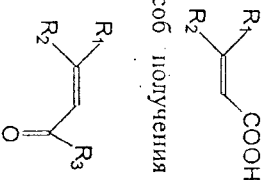
2. Существует два основных способа полимеризации этилена. Этот процесс не свободнорадикальному ценному механизму осуществляется при высоких температурах и давлении. И наоборот, процесс следы кисторода, комплекс взаимодействия с мономером в этих условиях с образованием гидронекексий. Так получают «полиэтилен высокого давления». В полимере такого типа углеродная цепь содержит значительное число разветвлений.

Задача № 7

Asmop Kumaev E.

- А — окись мезитиля,
В — ацетон,
К — диметилакриловая кислота,
Д — метилпиноксаль,
Е — метилакролеин.

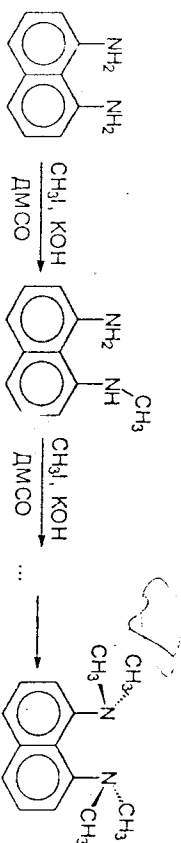
Тогда, учитывая способ получения K , приходим к строению вещества A :



Задача № 8

Аннотация А.

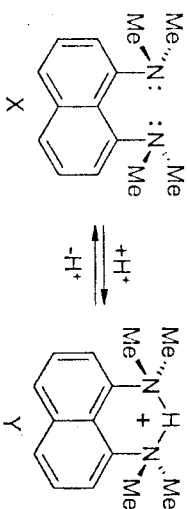
1. Зная исследуемость превращений 1,8-диаминонафталина и пользуясь данными элементного анализа, находим, что «протонная глубка» X -- 1,8-бис-(диметиламино)-нафталин. Схема превращений:



КОН в диметилсульфоксиде - исключительно мощный депротонирующий агент («супероснование»), который позволяет провести алкилирование до конца. Другой метод получения X из 1,8-диаминонафталина состоит в применении в качестве основания гидрида

калия в тетрагидрофуране. Но этот метод гораздо менее удобен - гидрид калия дорог и огнеопасен.

2. В молекуле «протонной губки» существуют настолько сильные стерические напряжения из-за отталкивания неподеленных электронных пар атомов азота и метильных групп, что нафталиновый диск в ней уже оказывается плоским. Присоединение первого протона приводит к образованию мостикового катиона Y, в котором в связывании протона участвуют обе неподеленные пары:



Это устраняет отталкивание неподеленных электронных пар атомов азота и снижает стерические напряжения. Нафталиновый диск в катионе Y снова становится плоским. Поэтому протонирование протекает с большим выделением энергии. Выгодность образования Y влечет за собой высокую основность «протонной губки» по первой ступени. Дальнейшее протонирование с разрушением стабильного Y чрезвычайно невыгодно. Поэтому основность «протонной губки» по второй ступени ничтожно мала.

3. Стерические препятствия в виде объемных метильных групп затрудняют быстрый подход протона к атомам азота, что обуславливает относительно низкую скорость протонирования X.

4. Запишем отношение концентраций катионов XH_2^{2+} и XH^+ в виде $[\text{XH}_2^{2+}]/[\text{XH}^+] = K_{b2}/[\text{OH}^-]$. Для того, чтобы определить концентрацию OH^- преобразуем протонированием по второй ступени (K_{b2} чрезвычайно мала) и диссоциацией воды ($c_0 K_w/K_w \sim 10^7$). Решая квадратное уравнение

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{c_0 - [\text{OH}^-]} = K_{b1}$$

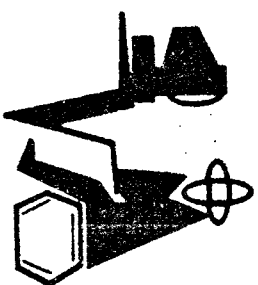
находим, что $[\text{OH}^-] \approx 1 \cdot 10^{-5}$. Тогда $[\text{XH}_2^{2+}]/[\text{XH}^+] = 1 \cdot 10^{-18}$.

18

**XXXIV Международная Менделеевская
олимпиада школьников по химии**

2-10 мая 2000 г.

Азербайджанская Республика, Баку



**II теоретический тур
Задания**

Земледелец зерно бросил в землю весной, и вот
Наступает пора, и созревший екушает он плод.
Низами. "Сокровищница тайн"

СОДЕРЖАНИЕ

*Без напрасного груза легко ты пойдешь по пути
И до нужной стопники сумеешь ты скоро дойти.
Не охватывая мир, ибо ты не изгид небосвода
Не беру себе то, чем твою не владеет природа.*
Низами.

- Задача 1. – неорганический синтез, строение (Розанцев Г.М., Зайцев А.А.)
Задача 2. – химическое равновесие, строение молекул (Медведев Ю.Н.)
Задача 3. – равновесия в растворах (Медведев Ю.Н.)
Задача 4. – радиохимия, радиоактивные равновесия (Сычев Ю.Н., Шварцман В.Е.)
Задача 5. – калориметрия (Мирзан Дж. И., Насим А.А., Аббасов М.М.)
Задача 6. – координационная химия, стереохимия комплексов платины (Семенов А.П., Жигалко М.)
Задача 7. – органический синтез и механизмы органических реакций (Швед Е.Н.)
Задача 8. – механизмы органических реакций (Решетова М.Д.)
Задача 9. – установление строения, стереохимия (Чуранов С.С.)
Задача 10. – ЭПР свободных радикалов, кинетика (Голубев В.Б.)
Задача 11. – химия красителей и природных соединений (Язев О.В.)
Задача 12. – физико-химические методы анализа строения (Устылюк Ю.А.)
Задача 13. – органический синтез и механизмы органических реакций (Зайцев А.А.)
Задача 14. – органический синтез с элементами координационной химии (Пиркулиев Н.Ш.)

XXXIV-ая Международная Менделеевская олимпиада школьников по химии 2000 г.
II теоретический тур
Условия задач

Задача № 1.

*Для подражателей закрыт высокой страсти путь,
Одним безумцам по нему идти разрешено.*
Низами.

Безводный хлорид металла (вещество А) массой 2,0 г растворили в 50 мл этилацетата, после чего в раствор медленно ввели оксид азота (IV). Каждое добавление сопровождалось энергичным выделением окрашенного газа Х. Добавление продолжали до тех пор, пока не прекратилось выделение Х.

Полученный раствор нагревали в вакууме до 40-50 °С и к образовавшейся вязкой смолистой массе добавили еще 100 мл N₂O₄, что привело к выделению бледно-желтых кристаллов вещества I. Результаты термического анализа I, проведенного в вакууме, представлены в таблице:

Температура, °С	70	95	125
Потеря массы, %	29,0	58,0	66,6
Образующееся соединение	II	III	IV

Дальнейшим нагреванием IV на воздухе можно получить 0,63 г белого порошка Б.

Для определения молярной массы IV 1,00 г его растворили в 100 мл диоксана и измерили температуру замерзания полученного раствора. Понижение температуры замерзания раствора составило $\Delta t^\circ = 0,113 \pm 0,005^\circ\text{C}$ (по сравнению с чистым растворителем).

Свойства диоксана:
плотность – 1,036 г/мл;
криоскопическая константа – 4,76 град.моль/кг.

Вопросы:

1. Определите состав веществ А и Б.
2. Установите состав соединений I-IV и газа Х.
3. Напишите уравнения протекающих реакций (синтеза и термоллиза).
4. С какой целью в синтезе был использован этилацетат?
5. Предложите структурные формулы веществ I, III, IV (попробуйте нарисовать пространственное строение).
6. Предложите еще два способа получения вещества III (уравнения химических реакций).
7. Как получить безводный хлорид А, исходя из металла или вещества Б (уравнения химических реакций)?

Задача № 2.

Эй, встряхнись, кто застыл, у кого соинный вид!
Посмотри: чудаеса наука творит.
Аббас Сиххат.

Известно, что триметилалюминий в газовой фазе существенно димеризован. С ростом температуры степень диссоциации димера увеличивается. В 1942 г. К.Джиллам определил значения констант диссоциации димера, которые составили:

T, °C	100	115	156
K_p	$2,88 \cdot 10^{-3}$	$7,67 \cdot 10^{-3}$	$9,31 \cdot 10^{-2}$

Установлено, что триметилалюминий легко образует летучие комплексы, например с триметилмином. В одной из научных работ для молекул триметилалюминия, триметилamina, ионов тетраметилалюмината и тетраметиламмония, а также аддукта триметилалюминия с триметилмином приводятся следующие значения межатомных расстояний Al-C и C-N (мы приводим эти значения в порядке возрастания): 1,454; 1,474; 1,499; 1,957; 1,987; 2,023 Å.

Вопросы:

1. Приведите структурные формулы, наглядно изображающие геометрическое строение указанных выше мономерных частиц. В формулах укажите длины связей Al-C и N-C, выбрав их из приведенного выше ряда. Укажите также величины валентных углов.
2. Приведите структурную формулу димера триметилалюминия. Оцените значения межатомных расстояний в этой структуре.
3. Оцените энthalпию диссоциации димера триметилалюминия в указанном интервале температур. Для расчета используйте интегральную форму уравнения изобары Вант-Гоффа: $\ln K_2/K_1 = -\Delta H^\circ (1/T_2 - 1/T_1)/R$.
4. Рассчитайте степень диссоциации димера и плотность пара триметилалюминия при 156 °C и давлении 1 атм.
5. При какой температуре константа равновесия диссоциации будет равна 1?
6. Как Вы думаете, при какой температуре диссоциацию димера можно считать практически полной? Ответ обоснуйте.

Задача № 3.

И чем работа жарче и трудней,
Тем больше у него охоты к ней.
Мирча-Алекпер Сайыр.

Растворимость нода в воде при различных температурах может быть с хорошей точностью описана зависимостью:

$$0 - 10^\circ \text{C} \quad [I_2] = 0,144 + 0,0038 \cdot t + 1,48 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 \quad ([I_2] - \text{г/л H}_2\text{O})$$

$$50 - 100^\circ \text{C} \quad [I_2] = 2,96 - 0,104 \cdot t + 1,19 \cdot 10^{-3} \cdot t^2 \quad ([I_2] - \text{г/л H}_2\text{O})$$

Для нода энthalпии плавления и испарения составляют $\Delta H^\circ_{\text{пл}} = 15,27 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^\circ_{\text{исп}} = 41,67 \text{ кДж/моль}$ соответственно.

В водных растворах солей и кислот растворимость нода может существенно меняться в зависимости от состава и концентрации. Для многих растворов эта зависимость имеет линейный вид:

$$[I_2] = A + B \cdot [YX],$$

где $[I_2]$ - концентрация растворившегося нода, моль/л; $Y = \text{H, Na, K, X = Cl, Br, I}$.

YX	t, °C	концентрация YX, M	A	B
HCl	25,4	0,5 - 4	0,000065	0,00173
HBr	25,0	0,5 - 4	-0,0041	0,0206
HI	25,2	0,01-0,3	-0,0031	0,536
HI	25,2	0,3 - 0,6	-0,053	0,71
NaCl	25	0,1 - 1,25	0,0024	0,0023
NaCl	25	3 - 5,5	0,0083	-0,00057
NaBr	25	1 - 3	0,006	0,0081
NaI	25	0,03 - 0,16	-0,00015	0,59
KCl	25	0,25 - 3	0,0024	0,0021
KBr	25	0,5 - 5	0,0051	0,011
KI	25	0,01 - 0,1	0,0017	0,50
KI	7,9	0,01 - 0,5	-0,20	0,59
KI	7,9	0,5 - 0,8	-0,12	0,78

В 1989 г. в МИТХТ им. М.В.Ломоносова была изучена растворимость нода в растворах, содержащих иодиды двухвалентных металлов. Оказалось, что на растворимости нода существенно сказывается присутствие в растворе иодилов, например, марганца или кобальта, и почти не сказывается наличие иодида калия. В случае

нодиды марганца отношение в растворе $I_2 : I^-$ достигает значения 1,45 : 1, во всех остальных случаях – существенно меньше этой величины (1,1 – 1,3).

Вопросы:

1. Определите растворимость ноды в воде при 25 °С.
2. Определите энтропийно гидратации ноды в воде в температурном интервале: а) 0 – 40 °С; б) 60 – 90 °С.
3. В какой форме, на Ваш взгляд, находится нод в воде?
4. Какова окраска водного раствора ноды (особенно при высокой температуре)?
5. В какой форме находится нод в водных растворах приведенных в условии кислот и солей?
6. Как изменяется растворимость ноды в растворах нодидов переходных металлов?
7. Какова частота (или какие частоты) образуются в растворах нодидов переходных металлов? Каково их геометрическое строение?
8. Почему соль кадмия лишь в малой степени изменяет растворимость ноды в воде в отличие от солей марганца или никеля?
9. Какие частицы (и в каком соотношении) могут находиться в растворах Mn^{2+} , Ni^{2+} ?
10. Как можно экспериментально определить находящиеся в одном растворе нод и нодид-ионы?

Задача № 4.

...Меж серых гор и в мареве степеней,
В пустыне знойной в даль она течет...

Самел Вургут.

“Битумы – это сланцы, асфальт, нефтеносные слои всегда богаты ураном. Для нефти установлены средние значения порядка 100 г урана на тонну нефти.” М.Н. Гайсинский, “Ядерная химия и ее приложения”, Издательство М., 1961 г., стр.300.

Природный уран состоит, в основном, из двух изотопов: $^{238}_{92}U$ – 99,3% и $^{235}_{92}U$ – 0,7% с периодами полураспада $4,5 \cdot 10^9$ лет и $7,1 \cdot 10^8$ лет, соответственно. И тот и другой изотопы урана являются родоначальниками радиоактивных рядов. Один из рядов оканчивается стабильным изотопом свинца $^{207}_{82}Pb$, другой – стабильным изотопом $^{206}_{82}Pb$. Поскольку нефть образовалась достаточно давно, можно считать,

что между изотопами урана и остальными радиоактивными нуклидами – членами соответствующего ряда установилось “явное равновесие”, радиоактивность урана $a(U) = N(U) \cdot \lambda(U)$ равна радиоактивности каждого члена ряда, т.е.: $N(U) \cdot \lambda(U) = N_i \cdot \lambda_i$. Здесь N_i – число атомов соответствующего радиоактивного нуклида в текущий момент времени и λ_i – константа скорости распада этого нуклида. Во время транспортировки нефти морем танкер попал в аварию и получил пробоины. Примите для определенности, что в море вытекло 10^6 т нефти.

Вопросы:

1. Рассчитайте содержание каждого из изотопов урана в вылившейся нефти.
2. Рассчитайте константы скорости распада изотопов урана. Примите, что в году 365 дней.
3. Рассчитайте число радиоактивных нуклидов, включая изотопы урана, в каждом радиоактивном ряду.
4. Рассчитайте суммарную радиоактивность (в единицах Кюри), которая попала в воду вместе с нефтью. Напомним, что радиоактивный распад описывается уравнением кинетики 1-го порядка. 1 Кюри (Ки) = $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк и 1 Бк = 1 распад/сек.
5. Кюри – внесистемная единица радиоактивности. Первоначальное определение Кюри связывали с массой радия-226, в которой происходит $3,7 \cdot 10^{10}$ распад/сек. Если взять значение $T_{1/2}$ определенного на тот момент времени, то получим: $m(^{226}Ra) = 1$ г. С уточнением периода полураспада радия-226, от этого определения отказались, хотя его можно использовать для приближенных расчетов. Какое суммарное количество радия в граммах: $^{226}Ra(T_{1/2} = 1620 \text{ лет}) + ^{227}Ra(T_{1/2} = 11,2 \text{ дня})$ попало в воду?
6. Как Вы думаете, в какой (каких) фракциях концентрируется уран при переработке сырой нефти?

Задача № 5.

Природа маслен в Талыше работает весь год
То снегом ее закрошит, то дождиком зальёт.
Сулейман Рустам. “Талышские красавицы”

Для получения Na-морденита природный целолит Н-морденит (Талыш, Азербайджан) обработали 0,1 М раствором хлорида натрия. В обязательном Na-мордените содержится 50,26% О; 6,02% Na (масс.).

II теоретический тур

Условия задач

мольное соотношение $\text{Si/Al} = 5$. Масса, приходящаяся на одну элементарную ячейку, составляет 3056.

С помощью сорбционно-вакуумной установки (СВУ) и микрокалориметра (МК) типа Калве была изучена сорбция воды На-морденитом. Вода испарялась из калиброванного капилляра, количество испаренной воды определялось по изменению уровня в капилляре. В процессе сорбции пары воды пропускались порциями над цеолитом в калориметре. Тепловой эффект сорбции воды фиксировался батареей термопар и записывался в форме пика на самописце. По площади пика определялся тепловой эффект процесса. Основные параметры СВУ и МК представлены ниже.

“Мертвый” объем установки $\sim 16,5 \text{ см}^3$, масса воды, находящейся в “мертвом” объеме при давлении $P=1$ торр, равна $\gamma=1,77 \cdot 10^{-2} \text{ мг/торр}$, масса воды в калиброванном капилляре на 1 мм высоты составляет $\beta=1,461 \text{ мг/мм}$.

Вопросы:

1. Напишите формулы, связывающие массу испаренной воды (Δm_1) и массу сорбированной цеолитом воды (Δm_2) для порции с h_1 и h_2 и P (остаточное давление в “мертвом” объеме).
2. Напишите формулу, позволяющую определить количество сорбированной цеолитом воды (ммоль), исходя из данных п.1.
3. Заполните таблицу, используя приведенные данные.

№	h_1 , мм	h_2 , мм	Δh_1 , мм	P , торр	Δm_1 , мг	Δm_2 , мг	ν , ммоль
1	603,47	601,75	?	$<10^{-3}$	?	?	?
2	600,59	597,77	?	$<10^{-2}$	?	?	?
3	599,77	596,63	?	$<10^{-2}$	?	?	?
4	602,93	599,69	?	$<10^{-2}$	?	?	?
5	603,39	600,5	?	0,6	?	?	?
6	603,74	600,23	?	1,6	?	?	?
7	602,54	601,02	?	5	?	?	?

4. Определите формулу безводного На-морденита, приходящуюся на одну элементарную ячейку.
5. Приведите состав, приходящийся на элементарную ячейку в форме соотношения простейших оксидов.

II теоретический тур

Условия задач

6. Рассчитайте тепловые эффекты сорбции воды, если одному квадратному делению соответствует $6,36 \cdot 10^{-3}$ кал теплоты.

Δh_1	площадь пика, кв. деления	Q , кал	Q_0 , ккал/моль
Δh_1	482	?	?
Δh_2	575	?	?
Δh_3	662	?	?

7. Рассчитайте показатели сорбции, если известно, что навеска исходного На-морденита составляла 0,6674 г.

№ эксперим.	количество сорбированной воды C , ммоль/г	число молекул сорбированной воды $\nu_2(\text{H}_2\text{O})/\text{эл.яч.}$
1	?	?
2	?	?
3	?	?
4	?	?
5	?	?
6	?	?
7	?	?

8. Предложите возможные примеры (по 2) использования цеолитов:
 - а) в лабораторной практике,
 - б) в промышленности.

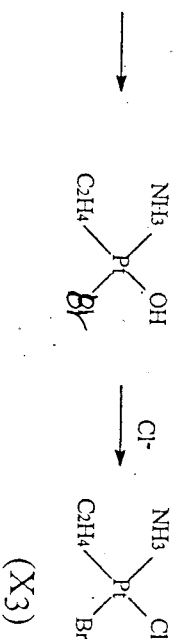
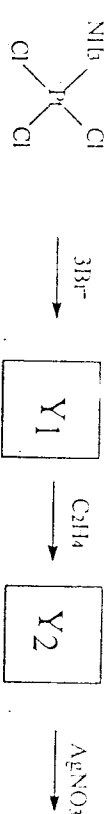
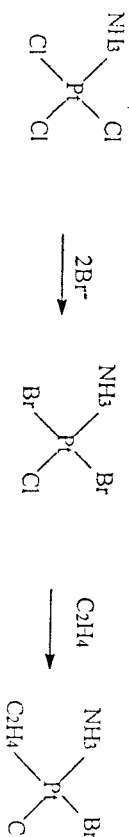
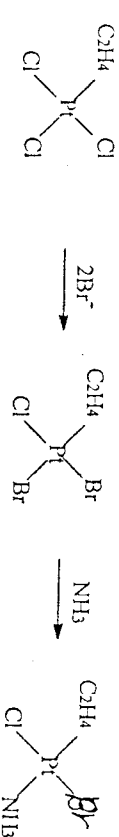
Задача № 6.

Скользящий по этим строчкам белым взглядом:

— На выдумку похоже, — скажете ты.

Самел Вургуни.

Ниже приведены схемы синтеза трех изомеров комплекса платины (II) $[\text{Pt}(\text{C}(\text{NH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4))]$:



Известно, что X₁ не взаимодействует в водном растворе с нитратом серебра, а X₂ и X₃ дают эквимольные осадки бромида и хлорида серебра соответственно.

Вопросы:

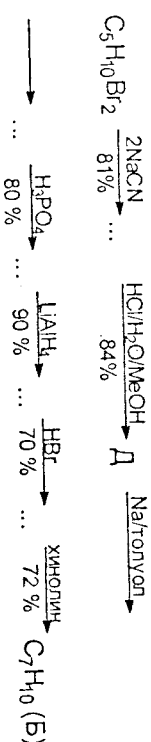
1. Обладают ли X₁ – X₃ оптической активностью?
2. Синтез всех ли изомеров {PtBrCl(NH₃)(C₂H₅)} описан выше?
3. Кто впервые получил исходное соединение, использованное для синтеза X₁? Каково его тривиальное название.
4. Найдите закономерности, которые проявляются в описанных реакциях замещения для данных лигандов (NH₃, Br, Cl, OH, C₂H₅). Сформулируйте короткое правило для определения продукта реакции замещения в описанных реакциях.
5. Приведите структуры Y₁ и Y₂ на основе этого правила.
6. Предложите продукты реакции (состав и строение) X₁, X₂ и X₃ с 1 моль NH₃, пользуясь сформулированным Вами правилом.

7. Предложите способы синтеза изомеров [PtCl₂(NH₃)₂] последовательными реакциями замещения, исходя из K₂[PtCl₄] и [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂.
8. Попробуйте обобщить предложенное Вами правило на максимально общий случай, исходя из представления о строении лигандов.
9. Какую природу – кинетическую или термодинамическую – имеет описанный выше эффект?

Задача № 7.

*Мир тебе не потаит.
С тобою идет он не в ногу
От него отойди,
Отыщи ты другую дорогу.
Низами.*

Легкокипящий углеводород А (t_{кип} 41 °С) выделяют из фракций пиролиза нефтяного сырья и коксования угля, кипящих выше 150 °С. Углеводород В, гомолог вещества А, был получен в результате многостадийного синтеза из вещества С, молекулярная формула которого C₅H₁₀Br₂ (Роз, 1961)



В реакции с малиновым ангидридом А дает два изомера: I (98,5%) и II (1,5%), причем при повышении температуры доля II увеличивается.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции, на которой основан способ выделения А из продуктов пиролиза.
2. Установите строение В, если ПМР спектр C₅H₁₀Br₂ содержит два сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 3 : 2.
3. Напишите схемы указанных реакций с изображением структурных формул промежуточных веществ.
4. Предложите структурные формулы I и II. Поясните причину перехода I в II при нагревании.

II теоретический тур

Условия задач

5. Какие продукты следует ожидать в случае реакции Б с малениновым ангидридом? Какое из веществ, А или Б, реагирует быстрее, и почему?

Задача № 8.

*Грехи нередко мудрость проститой
Н легко тынется за красотой
И красота порою совета мудрых
Не слышит в простоте святой
Мирза-Шафи Вазех.*

В 1856 году Дж.Барлоу впервые осуществил нитрование п-цимола (пара-изопропилтолуола). В статье, опубликованной в немецком химическом журнале "Annalen der Chemie", автор писал, что ему удалось получить «маслянистую жидкость, достаточно чистую для анализа». По данным Дж.Барлоу полученное им соединение имело состав $C_{10}H_{12}NO_2$. В дальнейшем установили, что нитрование п-цимола с использованием нитрующей смеси (HNO₃+H₂SO₄) при 25 °С приводит к образованию смеси п-нитротолуола (выход 11%) и двух изомерных соединений с молекулярной формулой $C_{10}H_{12}NO_2$ (изомер А - выход 82%, изомер В - 7%). При низкотемпературном (0 °С) нитровании п-цимола с использованием в качестве нитрующего агента 100%-ной азотной кислоты в уксусном ангидриде в дополнение к п-нитротолуолу (10%) и изомерам А и В (41% и 8%, соответственно) удалось выделить еще два изомерных некристаллизуемых соединения С и Д (суммарный выход 41%) состава $C_{12}H_{14}N_2O_4$ (согласно частному сообщению профессора А.Фишера, проведение этой реакции при -15 °С увеличивает выход С и Д до 55%). Нитролиз смеси С и Д действием 78%-ной серной кислоты при комнатной температуре приводит к образованию только одного вещества А, а при 155 °С (в условиях препаративной газо-жидкостной хроматографии) образуется смесь исходного п-цимола и соединения F, $C_{12}H_{16}O_2$.

Вопросы:

1. Объясните механизм образования п-нитротолуола при нитровании п-цимола. Почему в продуктах реакции отсутствует п-нитрокумол (п-нитроизопропилбензол)?

II теоретический тур

Условия задач

2. Установите структурные формулы соединений А-Е.
3. Объясните механизм образования п-цимола при термическом превращении С и Д.
4. Почему Дж.Барлоу в 1856 году привел для нитроцимолов формулу $C_{20}H_{13}NO_4$?

Задача № 9.

*Красу не оценить
Неискушенным глазом,
*Дамызы ограничить
Возможно лишь алмазом.
Мирза-Шафи Вазех.*

Образец индивидуального органического соединения X состава $C_{10}H_{16}O$, массой 1 г, растворен в 20 мл тяжелой воды. К раствору добавлено небольшое количество гидроксида тетраметиламмония, и полученный раствор выдержан при комнатной температуре в течение длительного времени (реакция 1). Затем к раствору добавлено 25 г карбоната калия. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, объединившие экстракты высушили безводным сульфатом магния, эфир отогнали и оставшуюся жидкость подвергли масс-спектрометрическому исследованию. В масс-спектре обнаружены пики ионов с m/e , равными 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104 с соотношением интенсивностей соответственно 2 : 4 : 14 : 42 : 146 : 17 : 3.

Вещество X оптически неактивно, а при взаимодействии с (+)-Д-бутиланолом-2,3 образует одно оптически активное вещество А (реакция 2).

Каталитическое гидрирование X в избытке водорода при 20-30 °С дает два вещества В и С в соотношении 7 : 3, а при 160-180 °С приводит к двум другим соединениям - Д и Е примерно в равных количествах (реакции 3 и 4).

Вопросы:

1. Предложите все структурные формулы соединений, удовлетворяющих условиям реакции 1.
2. Обсудите для каждого из изомеров поведение в реакциях 2 - 4. Результаты обсуждения представьте в виде таблицы:

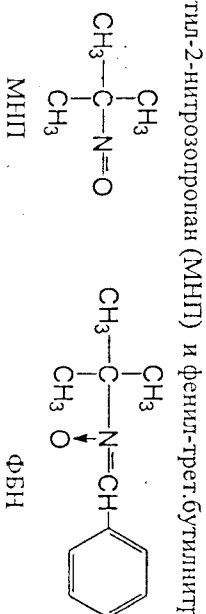
Структурные формулы изомера	Реакция 2	Реакция 3	Реакция 4

В первой вертикальной колонке приведите структурные формулы изомерных соединений, а в трех остальных цифрой укажите число веществ, образующихся для каждого изомера в реакциях 2 - 4 соответственно.

- Выберите однозначно структуру **Х**. Изобразите пространственное строение молекул **Х**, **А**, **В** и **С**. Объясните отнесение структур **В** и **С**.
- Назовите соединения **Д** и **Е** по систематической номенклатуре.

Задача № 10.

Это только для тех, в чем познание синоний свет.
У незнатоков мира – о нем полнота неясности
Низами. "Порицание беснечности"



широко применяются как радикальные (чаще говорят - спиновые) ловушки. Они присоединяют активные радикалы, переходя при этом в стабильные нитроксильные радикалы, имеющие фрагмент $>\text{N}-\text{O}^\bullet$ (спиновые аддукты). Так как время жизни большинства нитроксильных радикалов, в отличие от активных, велико, их можно накопить в нужной концентрации и исследовать методом ЭПР (метод «спиновых ловушек», Янсен, 1971г.)

Ниже приведены спектры ЭПР спиновых аддуктов МНП и ФБН, полученных при захвате этими ловушками разных радикалов. Линии спектра условно обозначены черточками, высота которых пропорциональна интенсивности соответствующей линии спектра (см. примечание 1).

Радикал	Спектр ЭПР аддукта с МНП	$k^*)$ л/моль·с	Спектр ЭПР аддукта с ФБН
1 $\text{H}^\bullet$		-	
2 $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$		$3 \cdot 10^6$	
3 $\text{R}_1\text{-C}^\bullet\text{-H-R}_2$	-	$6 \cdot 10^6$	
4 $\text{R-CH}_2^\bullet$		$9 \cdot 10^6$	
5 $\text{R-O}^\bullet$		$1 \cdot 10^6$	

$k^*)$ - константа скорости реакции ловушки МНП с данным радикалом (константа скорости спинового захвата).

Вопросы:

- Напишите реакции присоединения одного из приведенных радикалов к обем ловушкам (реакции спинового захвата).
- По спектрам ЭПР аддуктов получают информацию о природе активных радикалов. Какая из них наиболее информативна? Почему?
- Как связан вид спектра ЭПР аддукта с природой захваченного радикала? Ответ обоснуйте (см. примечание 2).
- При термическом распаде перекиси трет-бутила $[(\text{CH}_3)_3\text{C-O-O}]_2$ в этиловом спирте в присутствии МНП наблюдается наложение спектров ЭПР аддуктов МНП с двумя разными радикалами. Напишите реакции образования этих аддуктов и схематически изобразите их спектры ЭПР.
- Концентрация МНП (см. вопрос 4) $[\text{МНП}] = 10^{-4}$ моль/л; суммарная интенсивность спектра ЭПР, содержащего меньшее число линий (спектр аддукта **А**), в 20 раз меньше, чем спектр аддукта **Б**. Известно, что аддукт **Б** в условиях опыта кинетически стабилен. Что мы можем сказать о стабильности аддукта **А**? Ответ обоснуйте расчетом отношения концентраций аддуктов **[А]** и **[Б]** (см. примечания 3-6)

Примечания.

- На расстоянии между линиями спектра (т.е. на величины сверхтонкого расщепления) в рамках этой задачи не обращайте внимания.
- Спины ядер атомов: $I(^{16}\text{O}) = 0$, $I(^{12}\text{C}) = 0$, $I(^{14}\text{N}) = 1$, $I(^1\text{H}) = 1/2$

- Суммарная интенсивность всех линий спектра пропорциональна концентрации данного аддукта.
- Считаем, что накопление аддукта X во времени происходит по линейному закону, то есть $d[X]/dt = [X]/t$, где t - время реакции.
- Константа скорости реакции радикала $RO\cdot$ со спиртом $k = 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$
- Плотность этанола $d = 0,8 \text{ г/мл}$

Задача № 11.

*Брал он там у небесного хума, одежды
Красил им в Индустане: еще он не видел надежды,
Но греха синему он с ладной омыл, и у ног
Новый знак он узрел. А текло как поток
Низамн. "О сотворении человека".*

Гликозиды – производные сахаров (моно- и олигосахаридов), в которых атом водорода в полуацетальном гидроксигле (гликозидный гидроксил в циклической форме сахара) замещен на органический радикал, называемый агликоном (О-гликозиды).

Природный О-гликозид A при гидролизе образовал D-глюкозу и соединение B. Соединение B в промышленности получают действием на широко применяемый амин C натриевой соли сильной органической кислоты D и последующим нагреванием полученного E с NaNH_2 при $150-200^\circ\text{C}$. Спектр ПМР раствора амина C в CCl_4 содержит два сигнала – уширенный синглет при 3,32 м. д. и мультиплет при 6,9 – 7,2 м. д. с соотношением интенсивностей 2 : 5. Кислоту D получают гидратацией трихлорэтилена. При окислении B кислородом воздуха образуется нерастворимый в воде краситель F, применяемый человеком с давних времен, но и сейчас не утративший своего значения. Молекулярная масса F примерно в два раза больше чем B. При действии KMnO_4 на F образуются красно-желтые кристаллы G ($\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$), которые при последующей обработке сначала фенолом в присутствии H_2SO_4 , а затем уксусным ангидридом дали соединение H ($\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$) – слаботеплое средство "Изафенин". Известно, что C впервые был получен из природного F. Бесцветное соединение H при подщелачивании окрашивается в красный цвет.

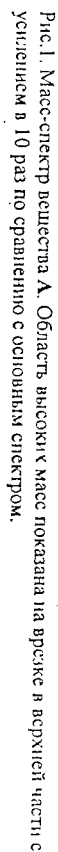
Вопросы:

- Нарисуйте структурные формулы всех упомянутых в условии веществ и приведите соответствующие цепочки превращений. Для гликозида A приведите возможные изомеры, отщепляющиеся углеводной частью гликозида A.
- Нарисуйте структурные формулы двух возможных геометрических изомеров F. Какой из них стабильнее и почему?
- Какие химические процессы положены в основу крашения F?

Задача № 12.

*... И, полагая, что берешь для пробы
Себе не кинай воя на язык
Мирза-Шафи Вазех.*

При ликвидации старого склада воет много снаряжения среди ящиков с коробками от противоплазмов был найден прожаривший металлический барабан без этикетки. Осмотр показал, что в нескольких местах стенки барабана прожарили насквозь. На верхней крышке виднелся полуостершийся злобный знак - череп и кости. На склад немедленно прибыла команда экспертов. Барабан был помещен в герметичный контейнер и переправлен в специальную химическую лабораторию. При вскрытии барабана в нем был обнаружен порошок серого цвета, дальнейшие операции с которым проводились в специальном вытяжном шкафу с соблюдением строгих мер предосторожности. При внесении в пламя микроторелки на стеклинном штателе вещество плавилось и затем сгорало без остатка. При внесении в пламя медной проволоочки с несколькими кристаллами порошка пламя окрашивалось в интенсивный зеленый цвет. Порошок легко и без остатка растворялся в ацетоне и этаноле. Капля этанольного раствора была использована для анализа с помощью газо-жидкостного хроматографа, соединенного с масс-спектрометром (система ГЖХ-МС). На хроматограмме кроме пика растворителя обнаружилось два пика. Масс-спектр основного соединения A, содержание которого превышало 95%, приведен на рис. 1. Масс-спектр второго соединения B, которое присутствовало в виде примеси (4-5%), показан на рис. 2. В ИК-спектре пробы порошка была обнаружена очень интенсивная полоса поглощения при 1675 см^{-1} с плечом при 1660 см^{-1} .



Mass spectrum of the monomer of poly(2-vinylpyridine). The x-axis represents the mass-to-charge ratio (m/e) from 20 to 160. The y-axis represents relative intensity from 0 to 8000. The base peak is at m/e 195. Other labeled peaks include 27, 39, 51, 65, 77, 81, 83, 136, and 138.

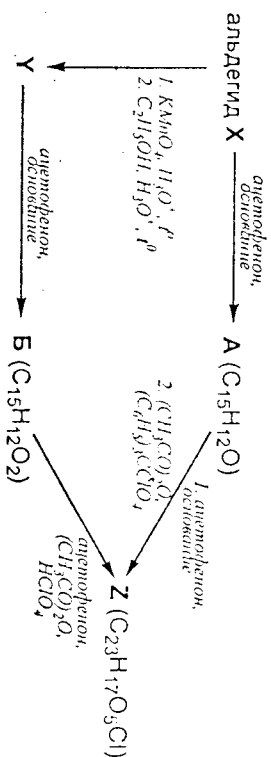
Рис.3. Спектр $\text{SiH}_3\text{-H}$ вещества С (рабочая частота прибора 300МГц). Шкала приведена в м.д. относительно тетраэтилсилана (ТМС), сигнал ТМС не показан. Над резонансными сигналами интегральные кривые, а под шкалой - численные значения интегральных интенсивностей. Стандартная точность интегрирования составляет 3%. На графике представлен вид мультиплета в области 7.2-7.4 м.д. в более крупном масштабе. Сигнал $\text{SiH}_3\text{-Cl}_3$, который содержится как примесь, в дефторохлороформе, отсчитан за основной.

1. На основании представленных данных определите структуру **A** и объясните, почему барабан с этим веществом мог находиться на складе со старыми противогАЗами.
2. Напишите реакцию, ведущие к образованию **B** и **C** из **A**, определите строение этих веществ. Приведите механизм превращения **A** в **C**.
3. Объясните, почему в масс-спект : **A** в области высоких масс наблюдаются два пика (m/e 154 и m/e 156) с соотношением интенсивностей 3 : 1. Укажите основные пути фрагментации молекулярных ионов **A** и **B** в масс-спектрах по данным, представленным на рис. 1 и 2.
4. Изомеры **B** и **C** можно легко превратить в вещество **D**, которое является одним из компонентов розового масла. Предложите способы, которыми это можно осуществить.
5. Объясните, почему при измерении спектров ЯМР ^1H и ^{13}C в качестве растворителя обычно используют дейтерохлороформ или другие деутерированные растворители.

Задача № 13.

*Прекрасное нам даром не дадут,
Во всякой красоте борьба и труд.*
Мирза-Шафи Ватех.

На приведённой ниже схеме представлено два способа получения вещества Z.



При взаимодействии вещества Z с избытком О-дегтероксусной кислоты CH_3COOD образуется соединение Z' состава $C_{23}H_{15}D_2O_5Cl$, в спектре ПМР которого отсутствует один сигнал при 8,5 м.д., по сравнению с ПМР-спектром Z.

Вопросы:

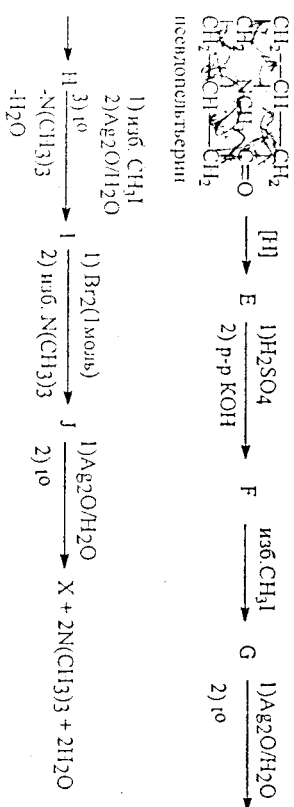
1. Приведите структурные формулы веществ X, Y, A, B, Z и Z'.
2. Предложите механизм образования вещества а) Z из A; б) Z' из Z.
3. Ещё один способ получения вещества Z заключается во взаимодействии 1,3-дифенил-3-хлорпропан-2-она-1 с ацетифеноном в присутствии уксусного ангидрида. Предложите механизм реакции.
4. Взаимодействие Z с аммиаком и бензилмагнийбромидом приводит к веществам I ($C_{23}H_{17}N$) и II ($C_{30}H_{22}$) соответственно. Предложите структурные формулы веществ I и II.
5. При нитровании Z азотной кислотой можно получить вещество III состава $C_{23}H_{14}N_3O_{11}Cl$. Предложите структурную формулу вещества III.

Задача № 14.

*Единой доли нету у людей,
Один пешком к своей приходит цели
Другой верхом несется вслед за ней.*
Бахтияр Ватабзиде. "Мы на одном корабле."

Углеводороды с общей формулой $(C_nH)_n$ буквально очаровали многих химиков в последнее время. Такие соединения содержат кратные связи и/или циклы для того, чтобы насытить все 4 связи каждого из атомов углерода.

Для $n = 8$ существует более 20 структурных изомеров только с СН фрагментами. Одно из этих соединений X (золотисто-желтая жидкость с т.пл. 142-143 °С/760 мм.рт.ст. и т.пл. -7 °С) образуется с выходом 70% при пропускании вещества А через раствор цианида никеля (II) (раствор I) в тетрагидрофуране при температуре 100 °С и давлении 15 атм, а в присутствии эквимолярной смеси цианида никеля (II) и трифенилфосфина (раствор II) основным продуктом является соединение В (одно из соединений $n = 6$). При пропускании А через раствор трикарбонил(трифенилфосфин)никеля в ТГФ (раствор II) при 60-70 °С образуются вещества В (выход 88%) и С (выход 12%). Если добавить в раствор I эквимолярное количество 2,2'-бипиридила (раствор IV), то А не вступает в реакцию. Окисление соединения X серноуксусным раствором перманганата калия приводит к образованию терефталевой кислоты. При УФ-облучении соединения X образуется смесь А и В, а при нагревании превращается в С, который в присутствии пероксидов полимеризуется, образуя D. Соединение X впервые было синтезировано из псевдопелльтерина с выходом 3% по следующей схеме:



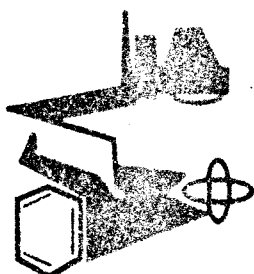
Вопросы:

1. Какие значения может принимать n ?
2. Приведите структурные формулы соединений для $n = 4$ (не менее двух) и $n = 6$ (не менее пяти), содержащих только СН фрагменты.
3. Предложите структурные формулы соединений $A - X$ и напишите схемы всех упомянутых в условии задачи реакций.
4. Объясните, почему превращений A в растворах I, II и IV протекают по разным направлениям. Изобразите схематически формулы промежуточно образующихся соединений, определяющих направление превращений.

XXXIV Международная Менделеевская
олимпиада школьников по химии

2-10 мая 2000 г.

Азербайджанская Республика, Баку



II теоретический тур
Решения

*Земледелец зерно бросил в землю весной, и вот
Наступает пора, и созревший екушает он плод.
Низам. "Сокровещница тайн"*

Задача № 1.

Авторы Розинцев Г.М., Зайцев А.А.

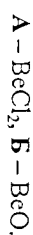
1. Масса **Б** значительно меньше массы **А**, скорее всего **Б** – оксид, образовавшийся при разложении **IV**.



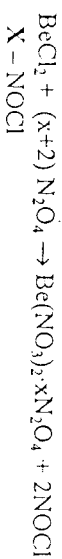
$$(M + 35,5x)/2,0 = (M + 8x)/0,63$$

откуда $M = 4,65x$

Подходит только **Be** ($x=2$).



2. Скорее всего **I** – сольват нитрата бериллия $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{N}_2\text{O}_4$, а реакция получения



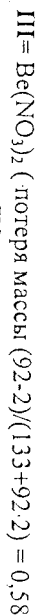
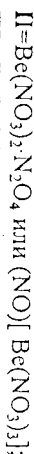
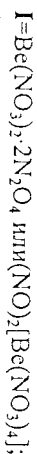
При нагревании отщепляется оксид азота (**IV**), тогда



$$133 + 92x$$

$$92a/(133 + 92a) = 0,29, \text{ откуда } x = (92a - 38,57)/26,68$$

При $a = 1$ $x = 2$, т.е.



Оценим молярную массу **IV**:

$$\Delta r^\circ = K \cdot C = K \cdot m/(p\text{-ритгел}, \text{ кг}) = K \cdot m/M(\text{в-ва}) \cdot V(p\text{-ритг.}) \cdot p$$

$$M = K \cdot m/V \cdot p \cdot \Delta r^\circ = 4,76 \cdot 1/0,1 \cdot 1,036 \cdot 0,113 = 407 \text{ (г/моль)}$$

$$\Delta M = K \cdot m \cdot \Delta(\Delta r^\circ)/V \cdot p \cdot (\Delta r^\circ)^2 = 18$$

$$M = (407 \pm 18) \text{ г/моль}$$

Молярная масса **IV** кратна величине

$$(133 + 92 \cdot 2) \cdot (1 - 0,666) = 106 \text{ (г/моль)}, \text{ т.е. } M(\text{IV}) = 106n \text{ г/моль}$$

$n = 4$ и $M = 424$ (г/моль), что попадает в интервал (407 ± 18) г/моль

IV может содержать Be , O , N .

$$(1) \quad 9x + 16z + 14y = 424 \quad (x - \text{четное число})$$

Если не произошло восстановления $\text{N}(+5)$, то будем иметь баланс по степеням окисления:

$$(2) \quad 2x + 5y = 2z \quad (\text{откуда } y - \text{тоже четное число})$$

$$(3) \quad z = (2x + 5y)/2 = \dots + 2,5y$$

Подставим (3) в (1)

$$9x + 14y + 8(2x + 5y) = 424$$

$$25x + 54y = 424$$

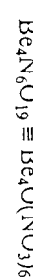
$$y = (424 - 25x)/54$$

$$x=2 \quad y=6,93$$

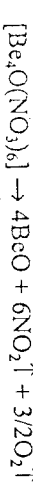
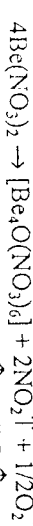
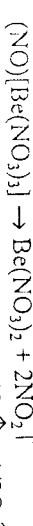
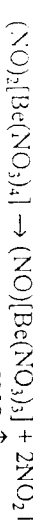
$$x=4 \quad y=6$$

$$x=6 \quad y=5,07$$

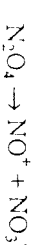
Итак $x = 4, y = 6, z = 19$;



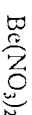
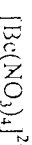
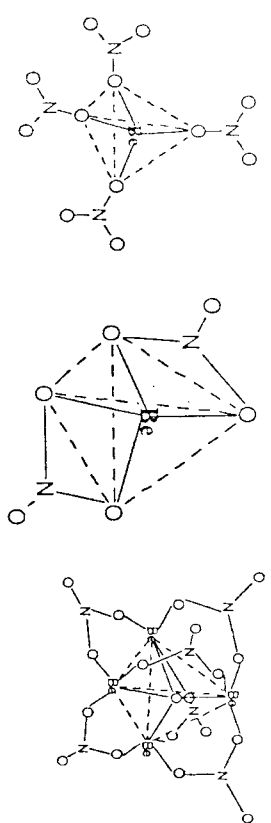
3.



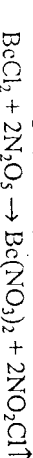
4. Этилацетат – сольватирующий растворитель, способствующий ионизации N_2O_4 :



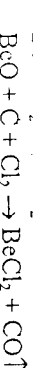
5.



6.



7.

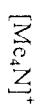
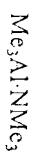
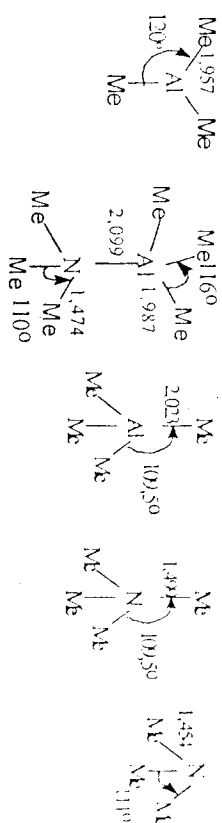


Задача № 2.

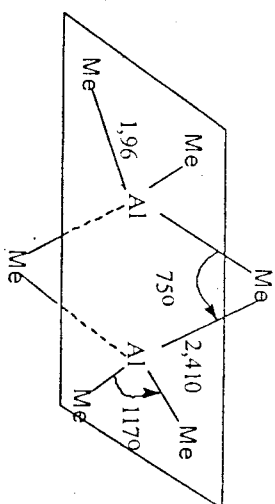
Автор Медведев Ю.Н.

1. Очевидно, что более короткие длины отсечают связям $\text{N}-\text{C}$ (около 1,5 Å), а более длинные – связям $\text{Al}-\text{C}$ (около 2 Å). Межатоминые

расстояния с ростом координационного числа от 3 до 4 должны увеличиваться.



2. Приведены экспериментальные значения длин связей и углов:



3. В интервале температур 100 °C (373 K) – 115 °C (388 K):

$$2.303 \lg(0.00767/0.00283) = -\Delta H^\circ/8.31(1/388 - 1/373)$$

$$\Delta H^\circ = 79939.8 \text{ Дж/моль} = 79.94 \text{ кДж/моль}$$

В интервале температур 115 °C (388 K) – 156 °C (429 K):

$$\Delta H^\circ = 84.22 \text{ кДж/моль}$$

В интервале температур 100 °C (373 K) – 156 °C (429 K):

$$\Delta H^\circ = 82.95 \text{ кДж/моль}$$

Среднее значение 82,4 кДж/моль



Если на каждый 1 моль димера распадается a моль его, то образуется $2a$ моль мономера. Всего при равновесии имеется $1 - a + 2a = 1 + a$ моль газа. Тогда

$$K_p = P^2(\text{AlMe}_3)/P(\text{Al}_2\text{Me}_6) = (2a/(1+a) \times 1)/((1-a)/(1-a) \times 1) = 9.31 \cdot 10^{-2}$$

$$4a^2/(1-a)^2 = 9.31 \cdot 10^{-2}, \text{ откуда } a = 0.1508 \text{ или } 15.08\%.$$

$$P(\text{Al}_2\text{Me}_6) = (1-a)/(1+a) = 0.7379$$

$$P(\text{AlMe}_3) = 2a/(1+a) = 0.2621$$

$$M_{\text{свеси}} = 0.7379 \cdot 144 \text{ г/моль} + 0.2621 \cdot 72 \text{ г/моль} = 125.13 \text{ г/моль}$$

$$V_M(156^\circ\text{C}) = 22.4 \cdot 429 / 273 = 35.2 \text{ л/моль}$$

$$\rho(156^\circ\text{C}) = M/V_M = 125.13 / 35.2 = 3.554 \text{ г/л}$$

5.

$$2.303 \lg(1/9.31 \cdot 10^{-2}) = -82400/8.31 \times (1/T_2 - 1/429); T_2 = 478 \text{ K} (205^\circ\text{C})$$

6. Будем считать, что практически полной диссоциацию можно назвать при степени диссоциации порядка 99%. Тогда

$$K_p = 4\alpha^2/(1-\alpha^2) = 4 \cdot 0.99^2/(1-0.99^2) = 197$$

$$2.303 \lg(197/0.0931) = -82400/8.31 \times (1/T_2 - 1/429)$$

откуда $T_2 = 642 \text{ K} (368^\circ\text{C})$.

Задача № 3.

Автор: Медведев Ю.Н.

$$1. t = 25^\circ\text{C} [t_2] = 0.144 + 0.0038 \cdot 25 + 1.48 \cdot 10^{-4} \cdot (25)^2 = 0.329 \text{ (г/л)}$$

$$\text{или } 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

2. Для равновесия



растворимость (концентрация мола в насыщенном растворе) может служить константой равновесия данного процесса (или величиной кратной константе равновесия). Энтальпию растворения можно рассчитать из зависимости $\ln K = \Delta H/RT - \Delta S/R$.

$$\Delta H/R = (\ln K_1 - \ln K_2)/(1/T_1 - 1/T_2) = (\ln [I_2]_1 - \ln [I_2]_2)/(1/T_1 - 1/T_2)$$

$$10^\circ\text{C} \quad 0.197 \text{ г/л}$$

$$40^\circ\text{C} \quad 0.533 \text{ г/л}$$

$$60^\circ\text{C} \quad 1.004 \text{ г/л}$$

$$90^\circ\text{C} \quad 2.969 \text{ г/л}$$

$$10 - 40^\circ\text{C}$$

$$\Delta H = 8.31 \cdot (1.6246 - 0.6296)/(0.00353 - 0.00319) = 24 \text{ (кДж/моль)}$$

$$(6) - 90^\circ\text{C}$$

$$\Delta H = 8.31 \cdot (1.0882 - 0.00399)/(0.003003 - 0.00275) = 36 \text{ (кДж/моль)}$$

Энтальпию гидратации можно определить как разность энтальпий сублидации мола и растворения:

$$\Delta H(\text{гидратации}) = \Delta H(\text{растворения}) - \Delta H(\text{сублимации}).$$

В свою очередь, энтальпия сублидации равна сумме энтальпий плавления и испарения:

$$\Delta H(\text{сублимации}) = \Delta H(\text{плавления}) + \Delta H(\text{испарения}).$$

$$10 - 40^\circ\text{C}$$

$$\Delta H(\text{гидратации}) = 24 - 60 = -36 \text{ (кДж/моль)}$$

60 – 90 °С $\Delta H(\text{гидратации}) = 36 - 60 = -24 \text{ (кДж/моль)}$

3. Исходя из полученных данных энтальпий растворения и гидратации, иод находится в воде в молекулярной форме (I_2).

4. Тогда окраска водных растворов иода будет близка к окраске паров иода - фиолетовая (красно-фиолетовая).

5. Пересчитаем данные таблицы для одновалентных ионов (для одинаковой концентрации):

растворенное в-во	температура	концентрация, М	растворимость, иода, М
HCl	25,4	1	$1,73 \cdot 10^{-3}$
NaCl	25	1	$4,7 \cdot 10^{-3}$
KCl	25	1	$4,5 \cdot 10^{-3}$
HCl	25,4	4	$6,9 \cdot 10^{-3}$
NaCl	25	4	$6,02 \cdot 10^{-3}$
HI	25	1	$1,65 \cdot 10^{-2}$
NaBr	25	1	$1,41 \cdot 10^{-2}$
KBr	25	1	$1,61 \cdot 10^{-2}$
HI	25,2	0,1	0,0505
NaI	25	0,1	0,059
KI	25	0,1	0,051
KI	7,9	0,1	-0,14

Растворимость иода в растворах хлоридов (и соляной кислоте) немного превышает растворимость иода в воде (см.п.1 решения). В растворах бромидов – растворимость на порядок выше. Еще более значительно возрастает растворимость иода в растворах иодидов. Линейная зависимость растворимости иода в воде от концентрации галогенид-ионов связана с образованием комплексных галогенидных ионов:



Устойчивость комплексных ионов существенно увеличивается при переходе от хлорида к иодиду. В случае хлоридных растворов концентрации молекулярной и ионной форм иода в растворе соизмеримы, в случае иодида преобладает ионная форма (I_3^-).

6. Как и в случае других иодидов, растворимость иода увеличивается.

7. В основном I_3^- , I_5^- :



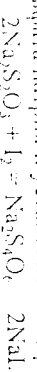
Строение:



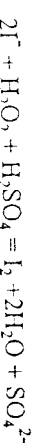
8. По Пирсону, ион Sd^{2+} — очень мягкая кислота, поэтому в водном растворе SdI_2 эффективно образуются прочные комплексы $[SdI_6]^{(a+2)-}$ с иодид-ионами, как мягким основанием. В результате, концентрации свободных иодид-ионов в растворах иодида кадмия довольно мала. В растворах MnI_2 и NiI_2 присутствуют, в основном, акваионы металлов $[M(H_2O)_6]^{2+}$ (жестко-жесткое взаимодействие по Пирсону). Поэтому концентрация свободных иодид-ионов высока, что и вызывает увеличение растворимости иода.

9. Отношение $I_2 : I^- = 1,45 : 1$ может свидетельствовать об образовании в растворе соли марганца ионов I_3^- и I_5^- примерно в эквимолярных концентрациях ($1,45 \cdot 2 + 1 = 3,9$, что близко к 4, а 4 – это $I_3^- : I_5^- = 1 : 1$). Во всех остальных случаях концентрации трииодид-ионов немного превышает концентрацию пентиодид-ионов.

10. Одну часть раствора оттитровать стандартным раствором тиосульфата натрия и установить содержание свободного иода:



Вторую часть раствора, предварительно окислив иодид-ион до иода,



вновь оттитровать стандартным раствором тиосульфата натрия. Концентрацию иодид-ионов установить по разности.

Задача № 4.

Авторы Сычев Ю.Н., Шеварукан В.Е.

1. Всего в нефти содержалось $10^6 \cdot 10^4 = 100$ т природного урана. Из них $100 \cdot 0,993 = 99,3$ т урана-238 и $100 \cdot 0,007 = 0,7$ т урана-235.

2. Для реакции первого порядка справедливо соотношение $T_{1/2} \lambda = \ln 2 = 0,693$. Отсюда:

$$\lambda(^{238}\text{U}) = 6,93 \cdot 10^{-1} / (4,5 \cdot 10^9 \text{ лет} \cdot 3,15 \cdot 10^7 \text{ сек}) = 5 \cdot 10^{-18} \text{ с}^{-1};$$

$$\lambda(^{235}\text{U}) = 6,93 \cdot 10^{-1} / (7,1 \cdot 10^8 \cdot 3,15 \cdot 10^7) = 3 \cdot 10^{-17} \text{ с}^{-1}.$$

3. В ряду урана-238 испускается (238-206):4 = 8 α -частиц. Поскольку испускание α -частицы уменьшает заряд ядра на 2 единицы, то, чтобы образовался изотоп свинца с п-рядковым номером 82, необходимо, чтобы испустилось еще 6 β -частиц. Таким образом, в радиоактивном ряду урана-238 содержится 14 радиоактивных нуклидов.

Аналогично для ряда урана-235 получим (235-207):4 = 7 α -частиц + 4 β -частицы. Итого 11 радиоактивных нуклидов.

4. Рассчитаем число атомов урана-238 и урана-235:

$$N(^{238}\text{U}) = (9,93 \cdot 10^7 \text{ г} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}) / 238 \text{ г/моль} = 2,5 \cdot 10^{29} \text{ ат.}$$

$$N(^{235}\text{U}) = (7 \cdot 10^5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}) : 235 = 1,8 \cdot 10^{27} \text{ ат.}$$

Тогда $a(^{238}\text{U}) = 5 \cdot 10^{18} \cdot 10^{29} = 1,25 \cdot 10^{12}$ Бк, или 34 Ки. Учитывая, что в ряду урана-238 содержится 14 радиоактивных нуклидов, получим: 34 : 14 = 476 Ки. Для урана-235 $a(^{235}\text{U}) = 3 \cdot 10^{17} \cdot 1,8 \cdot 10^{27} \cdot 11 : 3,7 \cdot 10^{10} = 4,4$ Ки.

Таким образом, суммарная радиоактивность, попавшая в воду, составляет приблизительно 480 Ки.

5. $a(^{238}\text{U}) = a(^{226}\text{Ra}) = 34$ Ки (см. п. 4 решения).

Тогда $m(^{226}\text{Ra}) = 34 \text{ г}$ (см. п. 5 задания).
Рассчитаем массу изотопа радия-223: $a(^{235}\text{U}) = a(^{223}\text{Ra}) = 4,4$ Ки, $a(^{223}\text{Ra}) = \lambda(^{223}\text{Ra}) N(^{223}\text{Ra})$. Естественно, что необходимо подсчитать число атомов изотопа радия-223, при распаде которых реализуется радиоактивность 4,4 Ки.

Воспользуемся соотношением: $a(^{223}\text{Ra}) = \lambda(^{223}\text{Ra}) N(^{223}\text{Ra})$ и $\lambda(^{223}\text{Ra}) = 0,693 : T_{1/2} (^{223}\text{Ra})$. Подставив численные значения, получим, что $m(^{223}\text{Ra}) = 10^{-4} \text{ г}$. Таким образом, в воду попадет около 34 г радия.

6. В тяжелых.

Задача № 5.

Авторы: Мирзали Дж. И., Насим А. А., Аббасов М. М.

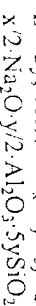
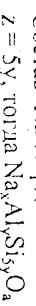
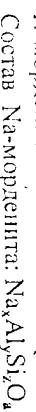
1. $\Delta m_u = (h \cdot \chi - h_1) \cdot \beta = 1,461 \cdot \Delta h$; $\Delta m_e = \Delta m_u - \gamma P$

2. $v_e = \Delta m_e / 18$

3.

h_1 , мм	h_2 , мм	Δh , мм	P, торр	Δm_u , мг	Δm_e , мг	v_e , ммоль
603,47	601,75	1,72	$<10^3$	2,51	2,51	0,139
600,55	597,77	2,82	$<10^2$	4,12	4,12	0,229
599,77	596,63	3,14	$<10^2$	4,59	4,59	0,255
602,93	599,69	3,24	$<10^2$	4,73	4,73	0,263
603,39	600,5	2,89	0,6	4,22	4,21	0,234
603,74	600,23	3,51	1,6	5,13	5,10	0,283
602,54	601,02	1,52	5	2,22	2,13	0,117

4.



$$a = x/2 + 3y/2 + 10y = (x + 3y + 20y)/2 = (x + 23y)/2 = 0,5x + 11,5y$$

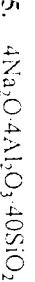
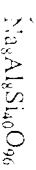
$$a = (3056 \cdot 0,5026) / 16 = 96$$

$$x = (3056 \cdot 0,0602) / 23 = 8$$

$$96 = 0,5x + 11,5y$$

$$96 = 4 + 11,5y$$

$$y = 8$$



6.

Δh	площадь пика, кв. деления	Q, кДж	Q _с , ккал/моль
1,72	482	3,066	22,06
2,82	575	3,657	15,96
3,14	662	4,210	16,51

7.

N эксперим.	количество сорбированной воды C, ммоль/г	количество сорбированной воды $\gamma(\text{H}_2\text{O})/\text{эл. яч.}$
1	0,21	0,64
2	0,34	1,04
3	0,38	1,16

4	0,39	1,20
5	0,35	1,07
6	0,42	1,28
7	0,18	0,55

8. В лабораторной практике цеолиты могут быть использованы как специфические сорбенты ("молекулярные сита") для очистки (осушки) газов и жидкостей. При низкой температуре – рабочее тело для создания вакуума.

В промышленности – как катализаторы (каталитический крекинг), для смягчения воды (катионообменник), могут использоваться в фильтрах очистки воды.

Задача № 6.

Авторы Семеньяк А.П., Жигалко М.

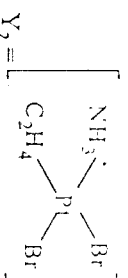
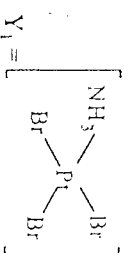
1. Нет – все связи лежат в одной плоскости — есть плоскость симметрии.

2. Да. Для плоскоквадратного комплекса M(ABCD) существует всего три отличающиеся друг от друга возможности: в транс-положении к лиганду А находятся В, С или D.

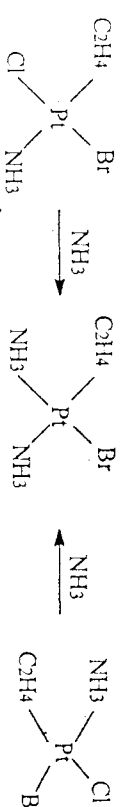
3. Цейзе. Соль Цейзе.

4. Анализ превращений, приведенных на схемах в условии, показывает, что основное влияние на то, какой лиганд будет замещаться, оказывает природа лиганда, находящегося на диагонали (в транс-положении). В результате рассмотрения реакций можно построить ряд, в котором лиганды будут расположены по способности увеличивать подвижность лиганда по диагонали (т.е., находящегося в транс-положении): $C_2H_4 > Br > Cl > NH_3 > OH$.

5.

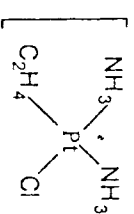
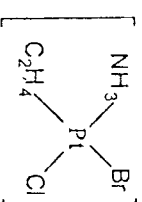


6.



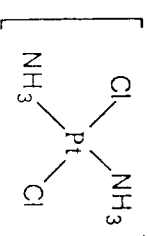
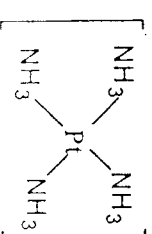
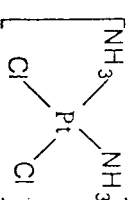
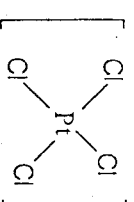
X1

X3



X2

7.



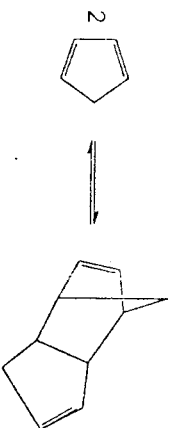
8. Анализ полученного ряда наводит на мысль, что данный эффект как-то связан с электроотрицательностью центрального атома лиганда (или молекулы). Описанный эффект имеет название "эффект транс-возникания" (открыт И.И. Черняевым) и более точная формулировка гласит, что лиганд тем легче расположен в ряду, чем больше способность лиганда оттягивать на себя электронную плотность.

9. Очевидно, что термодинамический эффект всегда приводил бы к получению термодинамически более устойчивого изомера, а в данном случае этого нет. Таким образом, эффект имеет кинетическую природу.

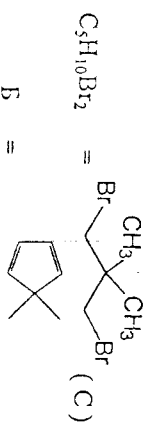
Задача № 7.

Автор Швед Е. Н.

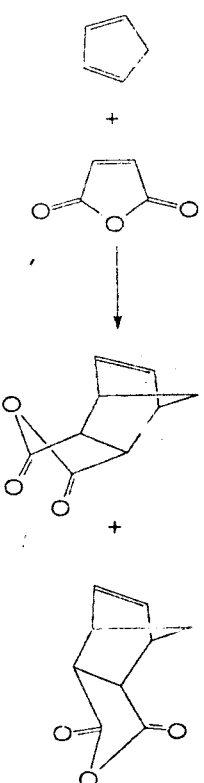
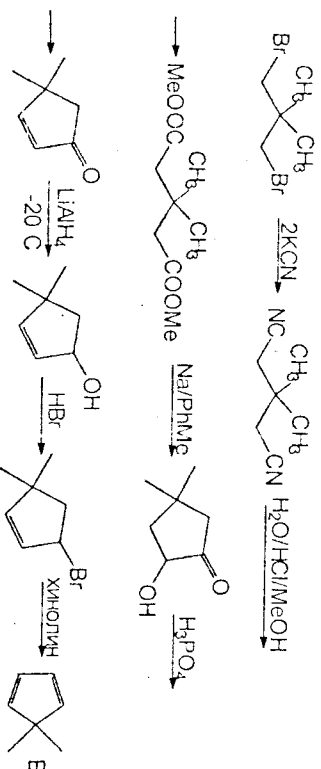
1. Углеводород А - циклопентадиен. Он димеризуется по реакции диенового синтеза (реакция Дильса-Альдера)



2. По данным ПМР спектра:



3)



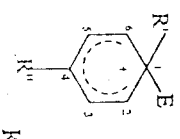
4. Когда реакция протекает необратимо (кинетический контроль), то преимущественно образуется эндо-аддукт. Экзо-аддукт обладает более низкой энергией, поэтому при повышении температуры увеличивается доля экзо-аддукта, так как реакция становится обратимой и приводит к образованию термодинамически более стабильного продукта.

5. Следует ожидать преобладание эндо-изомера для продукта реакции B с малеиновым ангидридом из-за стерических препятствий со стороны двух метильных групп. По той же причине B реагирует медленнее, чем A.

Задача №8

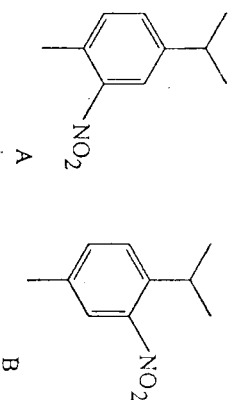
Автор Решетова М. Д.

1. В реакциях электрофильного замещения в ароматических углеводородов атака электрофила E⁺ при образовании σ-комплекса может быть направлена как по атому углерода, связанному с атомом водорода, так и по атому углерода, уже несущему заместитель. Последнее направление реакции называется инсо-атакой и часто наблюдается при несол-исованной ориентации в дисамещенных бензолах (например, в пара-алкилзамещенных бензолах). Далее образующийся σ-комплекс (K) может претерпевать следующие превращения: 1) мигрицию электрофила в соседнее орто-положение с образованием 1-R-4-R''-2-E-бензола;



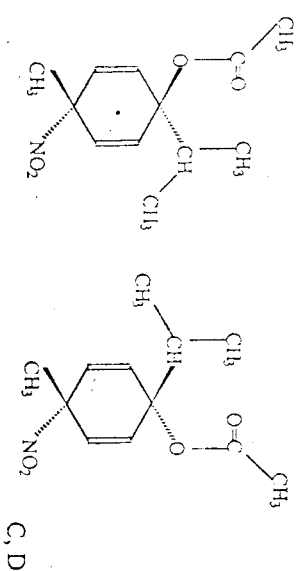
2. Элиминирование замест. геля R' с образованием нового паразамещенного продукта 1-E-4- R'' -бензола; 3) атаку нуклеофила, имеющегося в реакционной среде, по атому углерода в положении 4 бензольного кольца с образованием диенового соединения; 4) элиминирование электрофила E с образованием исходной молекулы (образование σ -комплекса - обратимая реакция).

Таким образом, образование п-нитротолуола при нитровании п-цимола является следствием протекания процесса 2: реакция нитродезопротипирования комплекса Ка ($R' = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $R'' = \text{CH}_3$), образующегося в результате нисо-атаки нитро-группы по атому углерода, несущему изопротипальную группу. Вероятно, нитрогруппа может атаковать также и атом углерода, связанный с метильной группой, с образованием σ -комплекса Кв ($R' = \text{CH}_3$, $R'' = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$). Однако, отсутствие в продуктах реакции п-нитрокумола предполагает, что в этом случае комплекс Кв, в отличие от комплекса Ка, претерпевает элиминирование электрофила (реакция 4), поскольку метильный катен менее устойчив, чем вторичный изопротипильный. Соединения А и В, судя по их молекулярной формуле, являются изомерными нитро-пара-цимолами.

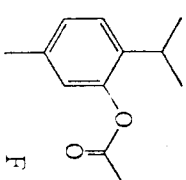


Они могли образоваться в результате электрофильной атаки нитрогруппы либо непосредственно по орто-положениям бензольного кольца (но отношению к обом алкильным заместителям), либо в результате нисо-атаки по обом замещенным атомам углерода бензольного кольца с последующей миграцией нитро-группы в соседнее положение (последнее предположение вполне вероятно, что подтверждается образованием нитротолуола). Изомер с большим выходом должен иметь структуру А, т.к. в этом случае атака электрофила следует по стерически менее затрудненному положению бензольного кольца, чем в изомере В.

Образование соединений С и D происходит вследствие протекания процесса 3. Они являются цис- и транс-изомерами следующего строения



Таким образом, структуры следуют из их молекулярной формулы и направлений дальнейших превращений. Положение нитро-группы в молекуле может быть установлено на основании образования А при обработке смеси изомеров серной кислотой. Его образование является следствием протекания двух процессов: деацетоксилирования (отщепления CH_3COO -группы) и миграции нитро-группы в орто-положение бензольного кольца по отношению к метильной группе. Соединение F имеет структуру 3-ацетокси-пара-цимола и его образование может быть следствием двух аналогичных процессов: деитирования и миграции ацетоксигруппы в орто-положение к изопротипальной группе.



3. п-Цимол образуется в результате как реакции деитирования, так и деацетоксилирования изомеров С и D.

4. До международного съезда химиков в Карлсруэ (1860 год), принявшего определение атомов и молекул и утвердившего единую шкалу атомных весов, для углерода обычно использовали атомный вес 6, а для кислорода - атомный вес 8. Поэтому в публикациях до 1861 года, например, использовалась формула бензола C_{12}H_6 , для нитробензола $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{NO}_2$. Следовательно, формула, предложенная Дж.Барлоу в 1856 году $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ после 1861 года (на современном языке) должна восприниматься как $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_4$.

Задача № 9.

Автор Чуранов С.С.

Исходя из молекулярной формулы и реакций (присоединение водорода, взаимодействие с глицеролами) соединение X относится к циклическим или непредельным альдегидам или кетонам. При взаимодействии таких соединений с D₂O в присутствии оснований происходит дейтеробмен атома Н в альфа-положении к карбонильной группе



Молекулярная масса исходного соединения M=98,14, показывает, что в его масс-спектре будет преобладать пик с отношением массы к заряду однозарядного иона равным 98. В масс-спектре продуктов дейтеробмена преобладают однозарядные ионы с молекулярной массой 102, что соответствует введению в молекулу C₆H₁₀O четырех атомов дейтерия. Несмотря на то, что был взят большой избыток тяжелой воды - примерно на 0,01 моль вещества X взято 20 г или 1 моль тяжелой воды - вследствие обратимости реакции дейтеробмена обмен прошел не полностью, и в смеси присутствуют частицы с молекулярной массой 101 и 100 соответствующим продуктам ди- и тридеутерирования. Наличие небольшого числа нонов с молекулярной массой 103, 104 может быть объяснено присутствием более тяжелых молекул, содержащих природные изотопы ¹³C и ¹⁸O. Таким образом, при дейтеробмену подвергаются 4 атома водорода, связанные с 2 атомами углерода, соседними с карбонильной группой. Следовательно в молекуле C₆H₁₀O вещества X имеется группировка CH₃COCH< или группировка -CH₂COCH₂-.

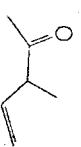
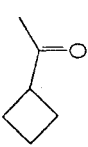
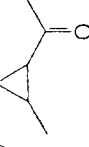
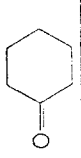
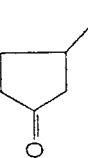
Может существовать 8 карбонильных соединений состава C₆H₁₀O, имеющих эти группировки (см. формулы в таблице обсуждения результатов реакции).

Взаимодействие с оптически активным диолом, приводящее к образованию циклических кеталей, позволяет установить наличие или отсутствие соединений, обладающих хиральностью. Если соединение представляет собой рацемат, то при его взаимодействии с оптически активным веществом образуются 2 диастереомера. При реакциях оптически неактивных соединений, не содержащих хиральных центров или прохиральных группировок, образуется одно оптически активное соединение. Поскольку соединение X образует одно оптически активное соединение А, оно не может обладать структурой 1, 3 или 6, каждая из которых имеет хиральные центры.

Каталитическое восстановление водородом при температурах 20-30°С сопровождается присоединением водорода по двойным связям C=C и C=O с образованием насыщенных синтров. Только циклические соединения 6 и 8 в ходе восстановления могут дать продукты, содержащие гидроксильную группу в цис- или транс-положении по отношению к имеющемуся в молекуле углеводородному радикалу. Таким образом, соединение X могло бы обладать или структурой 6 или 8, но структура 6 исключена ранее, как имеющая хиральный центр.

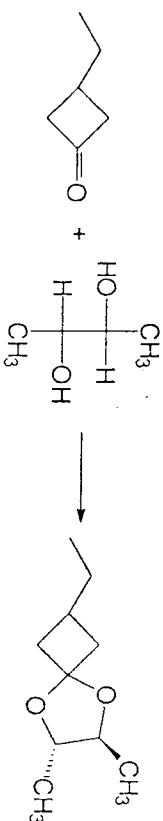
Гидрирование при более высоких температурах может сопровождаться раскрытием трех- или четырехчленного цикла, (пяти- и шестичленные циклы при температурах до 250 - 300°С не раскрываются). Таким образом, из 8 изомерных соединений только соединения 2, 3, 7 и 8 могут дать продукты раскрытия трех- или четырехчленного цикла. Соединение 3 было ранее исключено из-за наличия хирального центра, соединения 2 и 7 исключены по причине образования только одного продукта гидрирования при 30°С.

Таблица.

Структурные формулы изомера	Реакция 2	Реакция 3	Реакция 4
(1) 	2	1	-
(2) 	1	1	2
(3)  (cis - trans)	по 2	по 1	3
(4) 	1	1	-
(5) 	1	1	-
(6) 	2	2	-

(7)		1	1	2
(8)		1	2	2

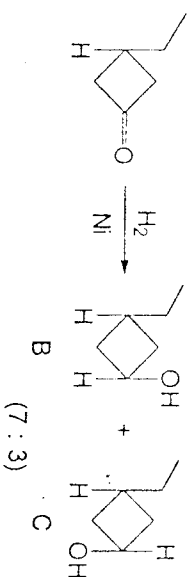
Таким образом, исследуемое соединение представляет собой 3-этил-циклобутанон-1, который при реакции с гликолом даст один единственный оптически активный продукт:



В изображенной структуре пятичленный цикл расположен в плоскости листа, четырехчленный - в плоскости, перпендикулярной плоскости листа (спиральная система). Метильная группа, расположенная над плоскостью листа, присоединена жирной чертой, а метильная группа, расположенная под плоскостью листа, присоединена пунктиром.

При гидрировании 3-этилциклобутанон-1 превращается в смесь цис- и транс-3-метилциклобутанол-1. Протекание гидрирования протекает на плоскости катализатора, и завязывание связи C-H легче будет происходить в положении когда этильная группа расположена над плоскостью катализатора, при этом образующаяся C-H связь окажется под плоскостью четырехугольника, и образующаяся гидроксильная группа будет в цис-положении к этильной группе.

Транс-изомер будет образовываться в меньшем количестве.



При высоких температурах образовавшиеся 3-этилциклобутанолы-1 будут раскрывать цикл.

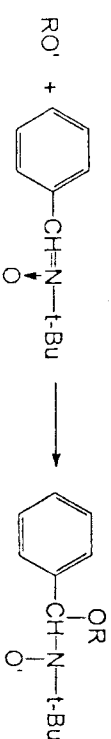


При этом размыкание цикла возможно в двух различных направлениях, и изомерные D и E будут образовываться примерно в равных количествах.

Задача № 10.

Автор Голубев В.Б.

1.

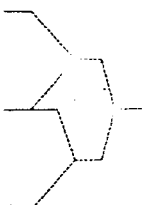


2. МНП информативнее, т.к. в аддукте с МНП захваченный радикал на одну связь ближе к парамгнитному центру нитроксила.

3. Если вы что-то знаете об ЭПР, то ответ на этот вопрос не представляет трудности. А если не знаете? Тогда надо порассуждать, например, так. Предполагается, что вы написали (или ясно представили) структуры всех аддуктов. Мы их назовем по номеру радикала в таблице и первой букве в названии ловушки.

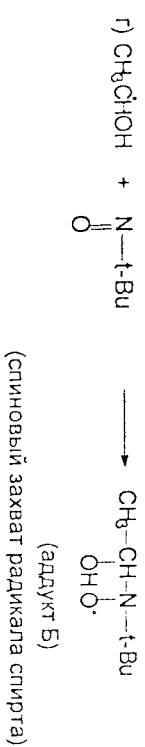
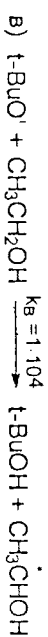
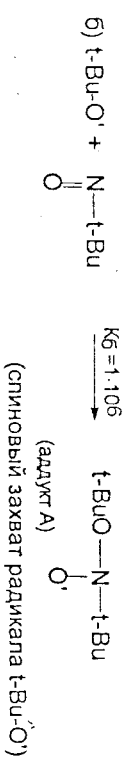
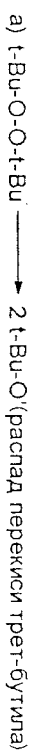
Простейшие спектры - три линии - у аддуктов 2М и 5М. Здесь рядом с азотом появились атомы С и О, у которых спин ядра $I = 0$. Следовательно атом кислорода в радикальном центре $>\text{N}^\bullet\text{O}^\bullet$ к появлению трех линий отношения не имеет. Их появление обусловлено ядром азота ($I = 1$). Появление атома водорода в непосредственной близости от парамгнитного центра (1М и 3М) или его постоянное присутствие (аддукты ФБН, кроме 1Ф) расщепляет каждую линию на две (спин ядра атома водорода $I = 1/2$). Если таких атомов водорода два, то каждый из них расщепляет линию, получившуюся после «действия» ядра азота на две. Но, поскольку атомы водорода эквивалентны, положение двух

центральных линий совпадают, и получается триплет с соотношением интенсивностей 1:2:1 (спектры аддуктов 4М и 1Ф).

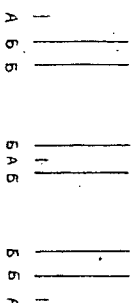


Если учесть, что расстояния между линиями – константы сверхтонкого расщепления – также индивидуальны, а в спектрах иногда проявляются расщепления и от более удаленных атомов, то ясно, что метод спиновой явочки мощнейшим способом идентификации свободных радикалов в химических реакциях.

4.



Спектр ЭПР будет выглядеть так:



5. Скорость спинового захвата $\text{RO}^\bullet$ (образования аддукта А):

$$d[A]/dt = k_6[\text{RO}^\bullet][\text{МНП}] = 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{с} [\text{RO}^\bullet] 10^{-1} \text{ моль/л}$$

Скорость образования аддукта **Б** определяется только скоростью образования радикалов спирта – все эти радикалы мгновенно превращаются в аддукт **Б** и больше нигде не расходуются (эти расщепления называют принципом стационарности Боленштейна; он играет огромную роль в химической кинетике)

Поэтому скорость образования **Б** равна скорости реакции 3:

$$d[B]/dt = k_3[\text{спирт}]$$

1 л этанола = 0,8 кг (примечание 6), $M = 46 \text{ г/моль}$,
поэтому $[\text{спирт}] = 800/46 = 17,4 \text{ моль/л}$

$$d[B]/dt = 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{с} [\text{RO}^\bullet] 17,4 \text{ моль/л}$$

В соответствии с примечанием 4:

$$d[A]/dt = [A]/t \text{ и } d[B]/dt = [B]/t$$

Если аддукты А и Б наблюдаются в одном спектре, то t в обоих случаях одинаково. Значит

$$[A]/[B] = (10^6[\text{RO}^\bullet] 10^{-1}) / (10^4[\text{RO}] 17,4) = 0,57$$

По условию задачи интенсивности спектров $[A]/[B] = 1/30 = 0,033$. Измеренная концентрация $[A]$ много меньше, чем должна была быть. Если аддукт **Б** устойчив, то $[A]$ – неустойчив.

Это общее свойство аддуктов МНП с радикалами, у которых радикальным центром является электроотрицательный атом: $\text{RO}^\bullet$, $\text{R}_2\text{N}^\bullet$, $\text{RS}^\bullet$ и др. Но при температуре -30°C они, как правило, устойчивы. Аддукты ФБН нежного устойчивее.

Метод спиновой явочки позволяет решить и обратные задачи: зная соотношение концентраций аддуктов различных радикалов, можно определить значения констант элементарных реакций; эта задача является одной из самых трудных в исследовании радикальных реакций. Природа радикалов и кинетика их реакций – это все, что нужно, что бы судить о механизме реакции.

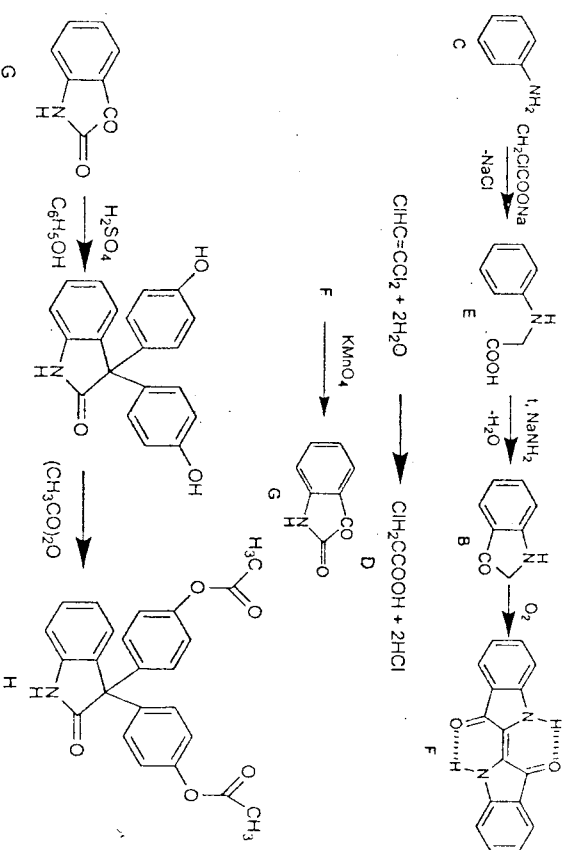
Совет: по любой кинетике по химической кинетике ознакомиться с принципом стационарности. Применение этого принципа лежит в основе целого направления в этой науке – стационарной кинетике.

Задача №11.

Аетур Язев О. В

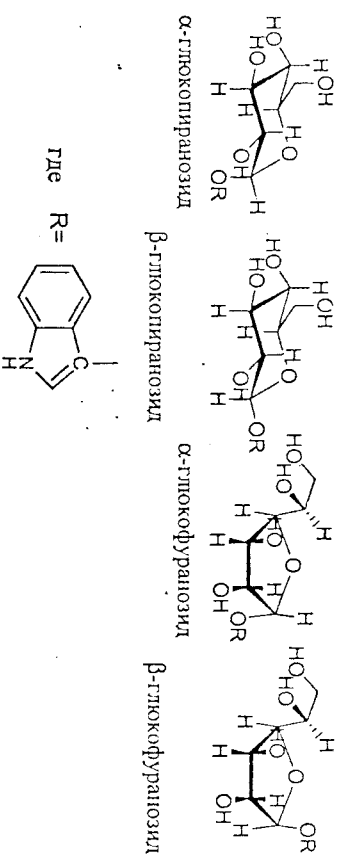
Широко применяемый амин, который впервые был получен из растительных красителей, является анилином. Это подтверждается ПМР

спектром, который кроме сигнала ротоннов аминогруппы (при 3,32 м.д.) содержит только сигнал ароматических протонов (6,9–7,2 м.д.) При гидратации трихлорэтана могут образовываться хлоруксусная кислота или гликолевая кислоты, однако соль второй не будет реагировать с анилином. Схемы превращений:

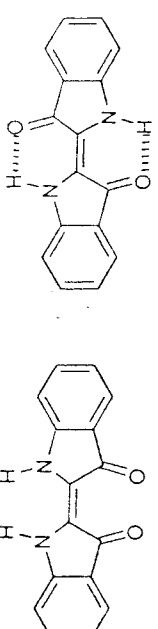


Для того чтобы выйти на **Н** необходимо заметить, что способ получения и свойства **Н** сходны с фенолфталеином.

Ниже представлены структуры четырех изомеров **А**:

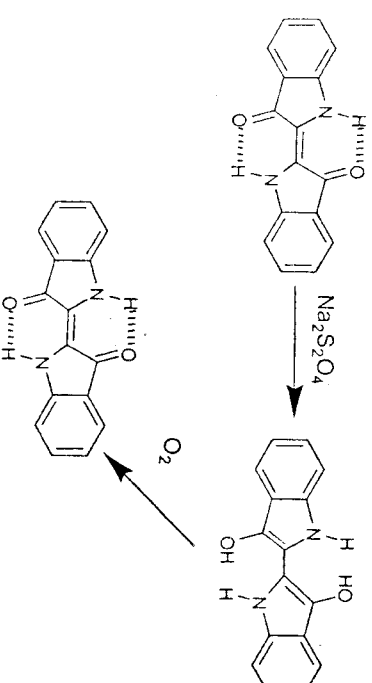


Соединение **F** – краситель индиго. Геометрические изомеры **F**:



Из этих двух возможных изомеров более устойчивым является первый (транс-изомер), т.к. он стабилизирован водородными связями.

Теперь осталось только описать способ крашения красителем индиго. Для этого индиго восстанавливают в так называемое "лейкооснование", например при помощи $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ или цинковой пыли. "Лейкооснование" растворяется в водных щелочных растворах. Раствором обрабатывают ткань, а затем "лейкооснование" окисляется до индиго кислородом воздуха:



Задача № 12.

Автор Усильиок Ю.А.

Из представленных данных ясно, что мы имеем дело с чисто органическим веществом, которое содержит галлоид, поскольку оно даст положительную пробу Бельштейна. Очевидно также, что по крайней мере основное соединение **A** содержит карбонильную группу, поскольку в ИК-спектре присутствует очень интенсивная полоса при 1675 см^{-1} . Более того, можно сразу же сделать предположение, что карбонильная группа находится в сопряжении с соседней двойной связью или ароматической системой, поскольку частота валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$

понижена по сравнению с типичными значениями для несопряженных карбониллов ($1700-1730 \text{ см}^{-1}$). Карбонильные соединения всегда дают в масс-спектрах при ионизации электронным ударом достаточно интенсивные пики положительных молекулярных ионов. В области самых высоких масс для А наблюдается очень характерный дублет m/e 156, m/e 154 с соотношением интенсивностей 1:3. Это означает, что в соединении А содержится 1 атом хлора. Хлор представлен в природе двумя изотопами — Cl^{35} и Cl^{37} . Прямое содержание их составляет 75,53% и 24,47%. Именно поэтому в соединении присутствуют два изотомера, массы которых отличаются на 2 дальтона.

Соединения для лабораторных. Фтор присутствует в природе одним изотопом фтор-19, бром — двумя изотопами с массами 125 (50,54%) и 81 (49,46%), а йод — только одним изотопом с массой 125. Поэтому по масс-спектру очень легко определить, сколько и каких галогенов содержится в органическом соединении, если в масс-спектре оно дает пик молекулярного иона.

В масс-спектрах карбонильных соединений R_2CO всегда наблюдаются очень интенсивные пики дочерних ионов $[\text{RCO}]^+$, возникающих за счет разрыва в молекулярном ионе связи $\text{C}-\text{C}$, соседней с карбонилом. В масс-спектре А самый интенсивный пик имеет массу 105, что соответствует потере одного атома хлора и группы CH_2 . Таким образом соединение А должно иметь структуру RSCONHCl . Строение радикала R также легко определяется по масс-спектру. Ион $[\text{RCO}]^+$ имеет массу 105. Далее он распадается с потерей очень стабильной нейтральной молекулы CO . Возникающему иону $[\text{R}]^+$ соответствует пик с массой 77. Это безусловно фенильный катион $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$. Таким образом вещество А представляет собою хлорацетофенон (2-хлор-1-фенилэтанон). Это сильнейший лакриматор. В очень малых концентрациях вещество имеет запах цветущей черемухи. Оно используется как полицейский газ и часто применяется в армейских частях для проверки, насколько правильно подобраны и припаяны военнотехническими противогАЗ. Для этого военнотехнических в противогАЗах окисляют парами хлорацетофенона в специальной камере. Если маска противогАЗа припаяна не плотно или коробка неисправна, это немедленно вызывает слезотечение.

Сравнение масс-спектров, приведенных на рис. 1 и 2, показывает, что они совершенно идентичны в области масс ниже 130. Молекулярная масса В определяется по его масс-спектру однозначно — 136. Таким образом это 2-окси-1-фенилэтанон, который образуется при обработке хлорацетофенона раствором бикарбоната натрия. Поскольку барабан в нескольких местах проржавел насквозь, часть А в нем протидро-лизовалась влагой воздуха.

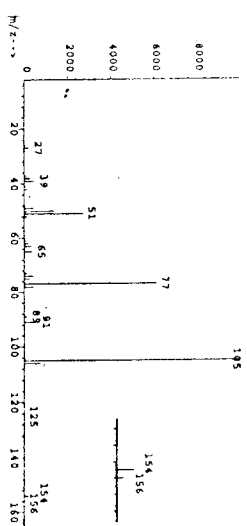


Рис. 1. Масс-спектр вещества А. Область высоких масс показана на врезке в верхней части с увеличением в 10 раз по сравнению с основным спектром.

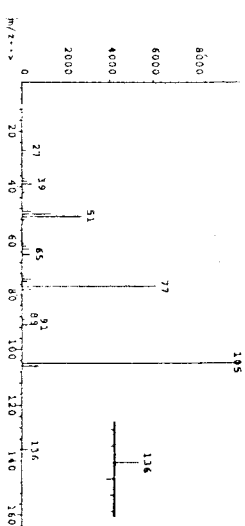


Рис. 2. Масс-спектр вещества В. Область высоких масс показана на врезке в верхней части с увеличением в 10 раз по сравнению с основным спектром.

Очевидно, что реакция хлорацетофенона с концентрированной азотной протекает не по схеме простого замещения хлора. Строение образующегося при этом продукта мы легко установим по спектру ЯМР, показанному на рис. 3. Ему принадлежат в спектре интенсивные сигналы — синглет с химическим сдвигом 3,62 м.д., сигнал при 7,32 м.д. и уширенный сигнал при 11,2 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 2:5:1. Совершенно ясно, что сигнал в очень слабом поле принадлежит группе COOH . Только карбоновые кислоты дают сигналы в этой области. Отнесение сигнала при 7,32 м.д. также совершенно однозначно. Это сигнал 5 атомов водорода фенильного ядра. Синглет в области 3 м.д. тогда может принадлежать только группе CH_2 . Таким образом вещество С — фенилуксусная кислота, продукт переструктурировки флаворского, в которую α -галониктоны вступают при действии сильных оснований.

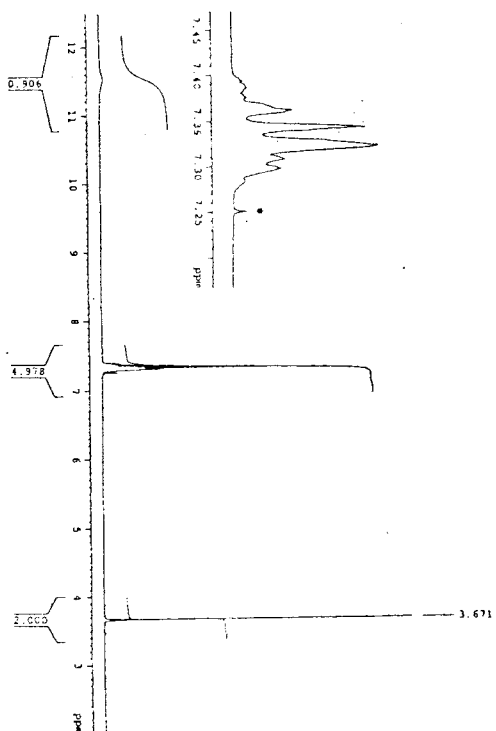


Рис. 3. Спектр ЯМР- ^1H вещества С (рабочая частота прибора 300 МГц). Шкала приведена в м.д. относительно тетраметилсилана (ТМС), сигнал ТМС не показан. На резонансных сигналах приведены интегральные кривые, а под пиками - численные значения интегральных интенсивностей. Стандартная точность интегрирования составляет 3%. На графике представлен вид мультиплета в области 7,2-7,4 м.д. в боксе крупном масштабе. Сигнал CHCl_3 , который содержится как примесь в деутериоформе, отмечен звездочкой.

Механизм образования фенилуксусной кислоты из хлорацетофенона достаточно ясен (схема 1). Сильное основание (щелочь) атакует один из атомов водорода группы CH_2Cl , возникающий карбанион терчет анион хлора. При этом в качестве интермедиата образуется бензоилкарбон, который перегруппировывается за счет миграции фенильной группы в фенилкетен, далее присоединяя и воду.

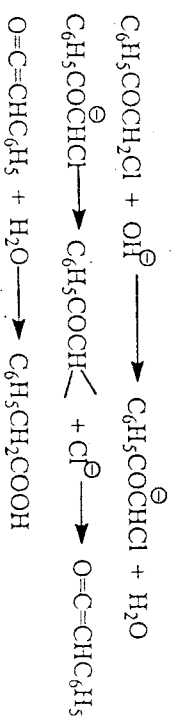
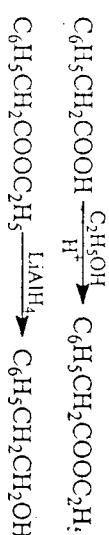
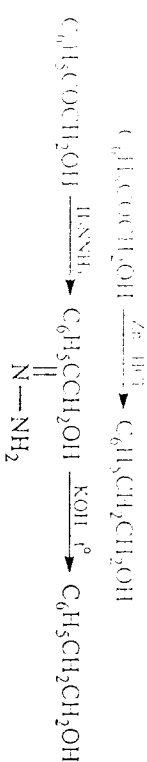


Схема 1.

Одним из основных компонентов розового масла является 2-фенил-этанол (β-фенилэтиловый спирт). Его можно получить восстановлением метилового или этилового эфиров фенилуксусной кислоты с помощью алюмогидрида лития в эфире.



Восстановление В в β-фенилэтиловый спирт можно провести по Клеменсену действием амальгамированного цинка и соляной кислоты или по Кижнеру. Для восстановления по Кижнеру сначала нужно получить пиразон В, а затем разложить его при нагревании в присутствии воды.

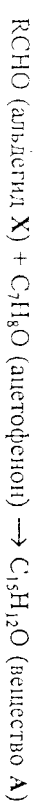


Дейтерированные растворители применяются при регистрации спектров ЯМР- ^1H по двум причинам. Во-первых, они не дают в протонном спектре сигналов, которые могли бы закрыть сигналы растворенного вещества. Во-вторых, в современных спектрометрах ЯМР существует специальная система поддержания стабильности резонансных условий. Для ее работы необходим «опорный сигнал», положение которого эта система поддерживает постоянным. Вот в качестве такого сигнала и используется сигнал дейтерия (спин этого ядра равен 1) молекул дейтерированного растворителя.

Задача № 13

Автор Задача А.А.

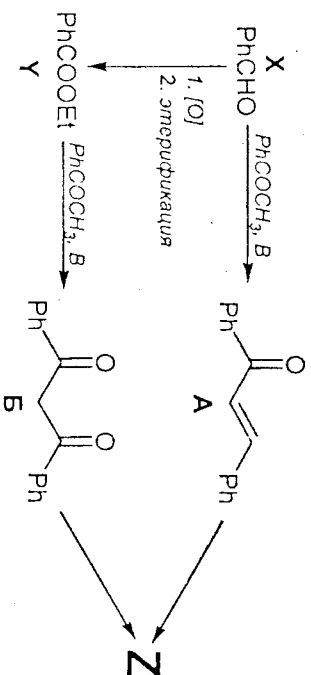
1. Вещество А – продукт кротоновой конденсации альдегида Х с ацетофеноном, которая протекает по схеме:



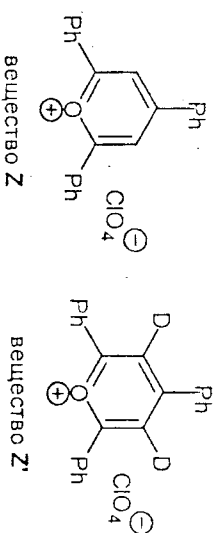
+ H_2O

Тогда формула радикала R: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O} + \text{H}_2\text{O} - \text{C}_7\text{H}_8\text{O} - \text{CHO} = \text{C}_6\text{H}_5$, то есть X – бензальдегид PhCHO .

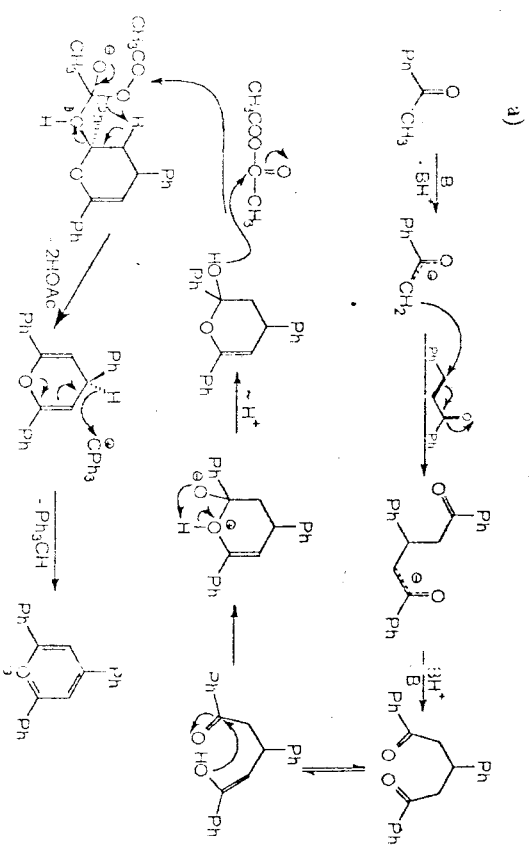
Тогда Y – этилбензоат, A – бензальацетофенон, а B – дибензоилметан:



Скорее всего **Z** содержит в своём составе перхлорат-анион и трифенильные группы (одна из бензальдегида и две из ацетофенона в случае синтеза через вещество **A**; одна из этилбензоата и две из ацетофенона в случае синтеза через вещество **B**). Тогда на всё остальное приходится: $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Cl} - \text{ClO}_4 - 3\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_9\text{H}_7\text{O}$. Скорее всего именно эти два атома водорода обмениваются на дейтерий при действии *O*-дейтероуксусной кислоты, причём атомы водорода эквивалентны, поскольку дают в спектре ПМР один сигнал. Сигнал в столь слабом поле (8,5 м.д.) указывает на ароматический характер протонов. Тогда очевидно, **Z** — соль пиридия.



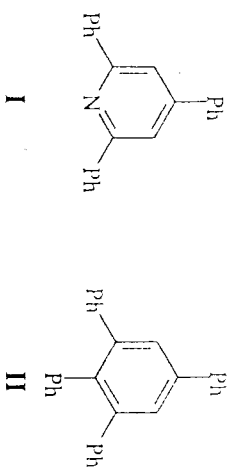
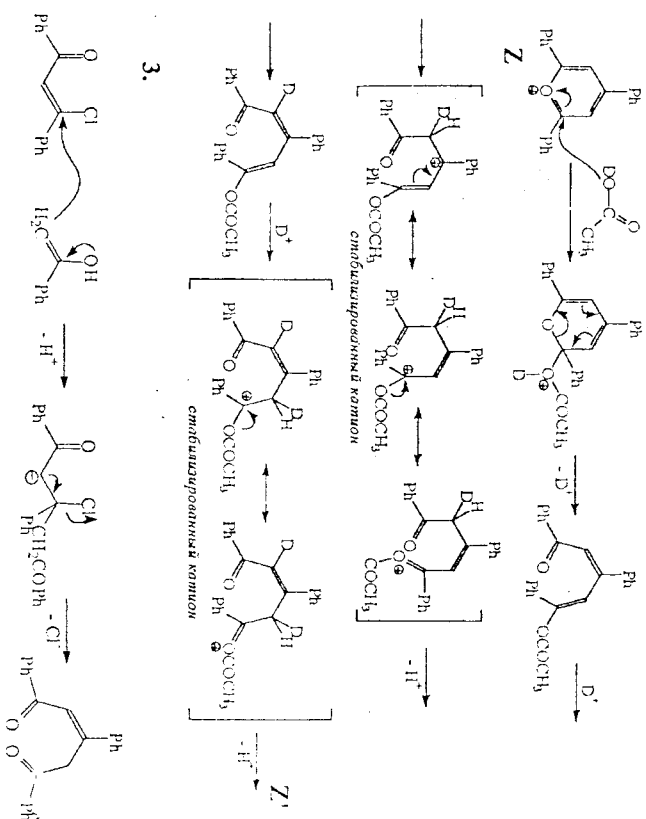
2.



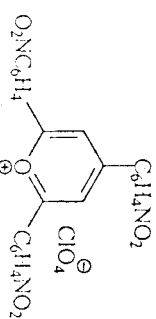
б) Система иридиевого кольца устойчива к электрофильной атаке вследствие наличия в кольце атома кислорода, несущего формальный положительный заряд. Присоединение электрофильной частицы крайне неблагоприятно из-за образования двухзарядного катиона.

В то же время, соли пирридина легко подвергаются нуклеофильной атаке, которая часто приводит к раскрытию кольца. Причём атака нуклеофилами происходит исключительно по положеньям 2,4 и 6, что следует из рассмотрения резонансных схем пирридинового яона:





5. Как уже отмечалось, нитро-линеевое кольцо устойчиво к действию электрофильных агентов, то есть нитрование происходит в фенильные кольца:



Интересно отметить, что нитрование в 2,6-фенильных кольцах происходит в *m*-положение, а в 4-замещённом – в *p*-положение.

Задача № 14.

Автор решения III

1. Теоретически любой углеводород можно получить из алкана C_nH_{2n+2} , молекула которого содержит n атомов углерода, путем окисления $2d + 4t + 2e$ соединений, где d – число двойной связи, t – число тройных связей (для образования тройной связи – 4 атома H), e – число циклов (для замыкания циклов – 2 атома H). Следовательно, формулу углеводорода, молекула которого содержит n атомов C, d двойных связей, t – тройных связей и e – циклов, в общем виде можно записать так: $C_nH_{2n+2-2d-4t-2e}$.

Из этой формулы вытекает, что молекула любого углеводорода $(C_nH)_n$ содержит четное число атомов водорода. Поэтому n может принимать только четные числа, т.е. $n = 2, 4, 6, 8, 10$ и т.д.

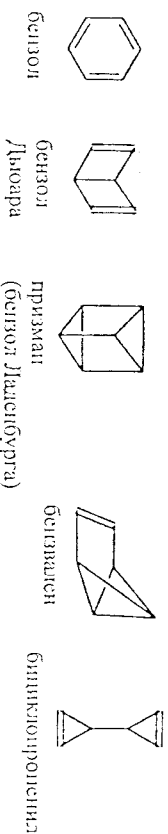
2. Возможны 11 структурных изомеров (в том числе гипотетических) с формулой C_6H_4 : изомеры $C_6H_4(C_6H_5)_2$, $C_2(C_6H_5)_2$, $C_3(C_6H_5)_2$, $(C_6H_5)_4$. Из них только 2 содержат только CH фрагменты: циклобутан и тетраэдран.



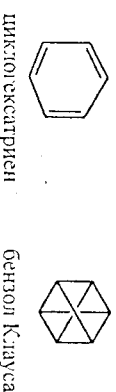
После многолетних попыток удалось получить и зафиксировать ИК-спектростроением циклобутан при облучении пиридина в матрице аргона при 8 К. Было показано, что он и его простейшие производные крайне неустойчивы. Они могут некоторое время существовать в матрицах

твердых инертных газов, где молекулы вынужденно располагаются по отдаленности друг от друга, при очень низких температурах (обычно не превышающих 35 К). При повышении температуры и плавлении матрицы они димеризуются. Несмотря на значительные усилия со стороны как теоретиков, так и экспериментаторов, проблема тетраэдра не решена. Остается неясным также основной вопрос: может ли тетраэдр существовать как стабильная (метастабильная) частица или нет. Пока синтезировано его тетра(*трет*-бутил) производное.

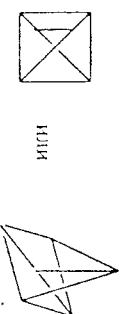
Молекула C_6H_6 имеет 217 топологических изомеров, из которых только семь состоят из групп CH . Из этих семи изомеров пять выделены в индивидуальном виде:



Еще два топологических изомера не были выделены в индивидуальном виде: - это циклотексаприен (вещество с фисцировальными двойными связями) и бензол Клауса.

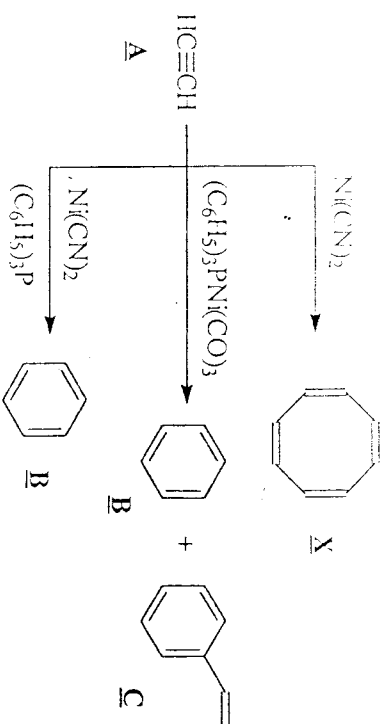


Бензол Клауса можно также представить в других, топологически эквивалентных видах:

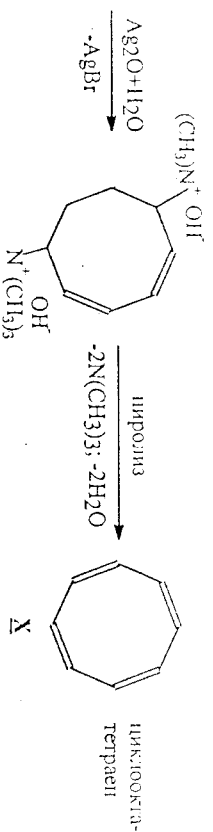
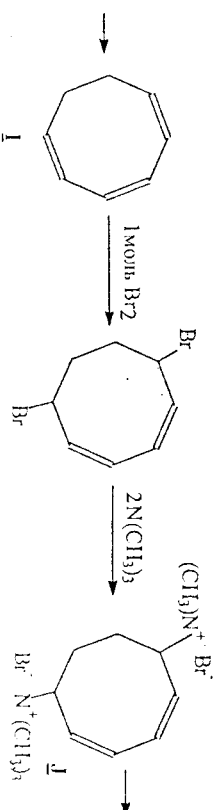
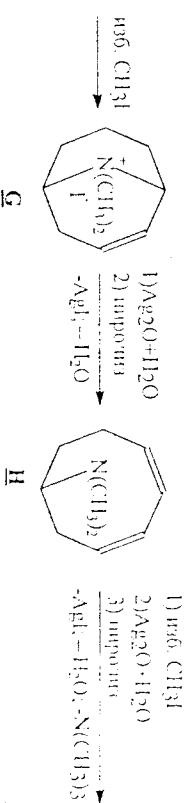
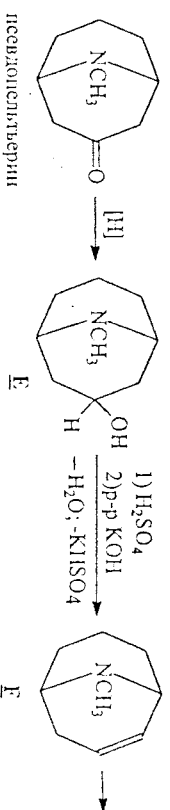


3. 1) А – ацетилен, В – бензол, С – стирол, D – полистирол, X – циклооктаатраен. Циклооктаатраен образуется с выходом 70% при пропускании ацетилена через раствор цинка (II) (раствор I) в тетрагидрофуране при температуре 100°C и давлении 15 атм (Ренне). В присутствии эквивалентного количества трифенилфосфина (раствор II) основным продуктом является бензол. При пропускании ацетилена через

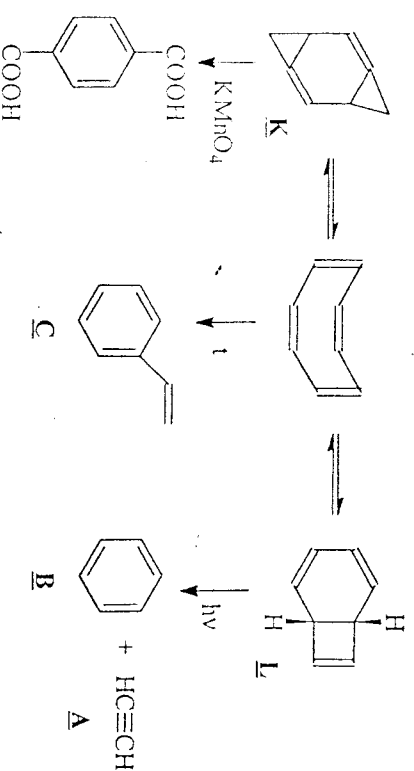
раствор трикарбонил(трифенилфосфин)никеля в ТГФ (раствор III) при 60-70°C образуются бензол (выход 88%) и стирол (выход 12%).



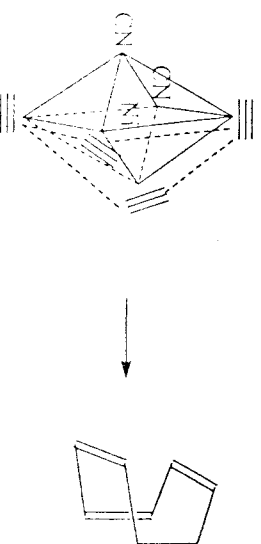
Циклооктаатраен был синтезирован Вильштеттером в 1911 году в 13-й стадии синтеза из алканола псевдопальтерина. Гофмановская деструкция спирта – продукта восстановления псевдопальтерина, происходящая в две стадии, сопровождаемая дегидратацией, приводит к циклооктаатриену. К полученному циклооктаатриену был присоединен бром, к бромиду – триметиламин, бром заменен на гидроксил и от гидроксидов четвертичного аммониевого основания отщеплены по Гофману триметиламин и вода.



Наряду с нумерацией колец, при которой не приходится какой-либо перестройки связывающих электронов, для циклооктатетраена наблюдается вырожденная обратимая валентная изомеризация, в которой принимает участие все четыре двойные связи $C=C$. Кроме того для него характерна обратимая валентная изомеризация в *цис-бисинийко*[4.2.0]октагтен-2,4,7. При окислении соединения К дает терсфалевую кислоту, а при облучении циклооктатетраен реагирует как соединение L.



4. Образование циклооктагетрена происходит внутри лабильного октаэдрического комплекса $Ni(II)$ -ацетилен (раствор I).



Единство из четырех координационных положений у никеля (II), на которых раснодлагаются молекулы ацетилена, заблокировано трифенилфосфином (раствор II), то на матрице комплекса могут координироваться лишь три молекулы ацетилена, что приводит к образованию 2,2'-Бипиридил является бидентатным лигандом, поэтому в комплексе никеля (II) заняты четыре координационных места. Такой комплекс не может обеспечить замыкание C—C связей.

